

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-013001

(43)Date of publication of application : 15.01.2003

(51)Int.Cl.

C09D163/00

C09D 5/00

C09D157/10

C09D201/00

(21)Application number : 2001-193430

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 26.06.2001

(72)Inventor : TAKAI HIDEYUKI

(54) ULTRAVIOLET LIGHT-CURING TYPE COATING MATERIAL COMPOSITION FOR CAN AND METHOD FOR PRODUCING COATED METAL CAN**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ultraviolet light-curing type coating material, capable of being cured by a low dose ultraviolet light irradiation, excellent in coated film performance such as processability, close adhesion, hardness and scratch-resistance, etc., especially capable of forming a coated film excellent in coated film appearance and retort resistance, and a coated metal can by using the above composition.

SOLUTION: This ultraviolet-light curing type coating material composition contains 10-100 pts.wt. of (A) a compound having an alicyclic epoxy group in the molecule and not having an ester bond, 0-90 pts.wt. of (B) a compound having an alicyclic epoxy group in the molecule and an ester group and/or epoxy compound having glycidyl group, 1-50 pts.wt. of a copolymer having glycidyl group and/or at least one alicyclic epoxy group in the molecule, and 0.01-20 pts.wt. of a cationic polymerization initiator each based on 100 pts.wt. total amount of the compounds (A) and (B).

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

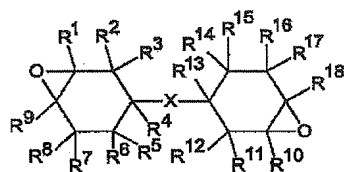
CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]The compound (A) 10 which has alicyclic epoxy groups in a molecule, and does not have an ester bond - 100 weight sections, And the epoxy compound (B) 0 - 90 weight sections which have a compound which has alicyclic epoxy groups in a molecule, and has an ester bond, and/or a glycidyl group, a copolymer (C) which has a glycidyl group and/or at least one alicyclic epoxy groups in a molecule to a compound (A) and total quantity 100 weight section of (B) -- one to 50 weight section, And an ultraviolet curing type can coating composition containing the cationic initiator (D) 0.01 which generates a cation by UV irradiation - 20 weight sections.

[Claim 2]The ultraviolet curing type can coating composition according to claim 1, wherein a compound (A) is an epoxy compound expressed with following general formula (I).

[Formula 1]



(I)

the inside of a formula, and X -- an oxygen atom, a sulfur atom, $-\text{SO}-$, $-\text{SO}^2-$, and $-\text{CH}^2-$. $-\text{C}(\text{CH}_3)^2-$, $-\text{CBr}^2-$, $-\text{C}(\text{CBr}^3)^2-$, Or $-\text{C}(\text{CF}_3)^2-$, $-\text{C}(\text{CCl}_3)^2-$, - Are the divalent basis of $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$, or two

alicyclic a mere single bond to connect, and $\text{R}^1 - \text{R}^{18}$, It may be the same respectively, or may differ and these are a hydrocarbon group which may contain a hydrogen atom, a halogen atom, an oxygen atom, or a halogen atom, or an alkoxy group which may have a substituent.

[Claim 3]The ultraviolet curing type can coating composition according to claim 1, wherein a copolymer (C) is a copolymer of a glycidyl group content polymerization nature unsaturated monomer and/or the alicyclic epoxy groups content polymerization nature unsaturated monomer, and other polymerization nature unsaturated monomers.

[Claim 4]The ultraviolet curing type can coating composition according to claim 1 or 2 furthermore characterized by carrying out 0.01-10 weight-section content of the lubricity giving agent to a compound (A) and total quantity 100 weight section of (B).

[Claim 5]The ultraviolet curing type can coating composition according to any one of claims 1 to 4 furthermore characterized by carrying out 0.1-50 weight-section content of the resin particulate to a compound (A) and total quantity 100 weight section of (B).

[Claim 6]A manufacturing method of a coated metal can painting the ultraviolet curing type can coating composition according to any one of claims 1 to 5 to a metal can which molded a metal plate, resin film laminated metal plates, or these metal plates, and irradiating with and stiffening ultraviolet rays.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention is excellent in coat performances which can be stiffened by UV irradiation, such as processability, adhesion, hardness, and score-mark-proof nature, and relates to the manufacturing method of the coated metal can which uses especially paint film appearance, the ultraviolet curing type can coating composition which can form the coat excellent in retort-proof nature, and this constituent.

[0002]

[Description of the Prior Art]The cationic polymerization type paint which contains conventionally the cationic initiator which generates a cation by the cationic polymerization nature compound and UV irradiation which have an epoxy group and a vinyl group as an ultraviolet curing type coating composition, The radical polymerization type paint containing the radical polymerization initiator which generates a radical by the radical polymerization nature compound and UV irradiation which have a radical polymerization nature unsaturation group, etc. are known.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, since it has hardening inhibition the adhesion to a raw material and processability are insufficient, and according to oxygen while a radical polymerization type paint has the feature that a cure rate is comparatively quick, It is inferior to surface hardenability and there is a problem that nitrogen enclosure etc. need to be furnished, especially on the occasion of use with a thin film (2-8micro). On the other hand, while a cationic polymerization type paint has an advantage of the adhesion to a raw material and processability being good, and not needing the equipment containing nitrogen etc. as compared with a radical polymerization type paint, either, since the cure rate is slow, it has the problem that coat performance especially paint film appearance, and retort-proof nature are insufficient.

[0004]Any polymerized type paint has the problem that the hardenability of a low dose (less than 100 mJ/cm²) is insufficient. Although the alicyclic epoxy with which this was suitable for cation hardening, for example has an ester bond in intramolecular in many cases, the ester bond is said because it may react to cationic species and an epoxy polymerization may be barred. For example, although the compound which has alicyclic epoxy groups in a molecule, the compound which has an oxetane ring in a molecule, the specific copolymer, and the ultraviolet curing type can coating composition containing a cationic initiator are indicated to JP,10-158581,A, There are problems in connection with retort-proof nature, such as hardness in hot water, paint film appearance, and shock resistance, for the reason for the above.

[0005]

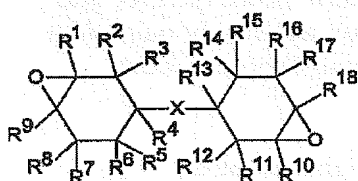
[Means for Solving the Problem]Then, this invention persons are thin films without needing equipment containing nitrogen etc., And processability which can harden by UV irradiation in a low dose, and is needed as a tin paint, A coat which was excellent in the coat performances, such as adhesion, hardness, and score-mark-proof nature, and was especially excellent in paint film appearance and retort-proof nature could be formed, and, moreover, it inquired wholeheartedly after afterbaking after UV irradiation for the purpose of obtaining an ultraviolet

curing type coating composition which can form a coat which shows outstanding hardness in hot water. As a result, by carrying out specified quantity use of the alicyclic epoxy of a specific structure, this invention persons find out that the above-mentioned purpose can be attained, and came to complete this invention.

[0006]Namely, the compound (A) 10 which the 1st of this invention has alicyclic epoxy groups in a molecule, and does not have an ester bond — 100 weight sections, And the epoxy compound (B) 0 — 90 weight sections which have a compound which has alicyclic epoxy groups in a molecule, and has an ester bond, and/or a glycidyl group, a copolymer (C) which has a glycidyl group and/or at least one alicyclic epoxy groups in a molecule to a compound (A) and total quantity 100 weight section of (B) — one to 50 weight section, And an ultraviolet curing type can coating composition containing the cationic initiator (D) 0.01 which generates a cation by UV irradiation — 20 weight sections is provided. The 2nd provides an ultraviolet curing type can coating composition of the 1st statement of this invention, wherein a compound (A) of this invention is an epoxy compound expressed with following general formula (I).

[0007]

[Formula 2]



(I)

[0008]the inside of a formula, and X — an oxygen atom, a sulfur atom, $-\text{SO}-$, $-\text{SO}^2-$, and $-\text{CH}^2-$. $-\text{C}(\text{CH}_3)^2-$, $-\text{CBr}^2-$, $-\text{C}(\text{CBr}^3)^2-$, Or $-\text{C}(\text{CF}_3)^2-$, $-\text{C}(\text{CCl}_3)^2-$, — Are the divalent basis of CH $(\text{C}_6\text{H}_5)-$, or two alicycle a mere single bond to connect, and $\text{R}^1 - \text{R}^{18}$, It may be the same respectively, or may differ and these are a hydrocarbon group which may contain a hydrogen atom, a halogen atom, an oxygen atom, or a halogen atom, or an alkoxy group which may have a substituent.

The 3rd provides an ultraviolet curing type can coating composition of the 1st statement of this invention in which a copolymer (C) of this invention is characterized by being a copolymer of a glycidyl group content polymerization nature unsaturated monomer and/or the alicyclic epoxy groups content polymerization nature unsaturated monomer, and other polymerization nature unsaturated monomers. The 4th of this invention provides an ultraviolet curing type can coating composition given in the 1st of this invention further characterized by carrying out 0.01–10 weight-section content of the lubricity giving agent to a compound (A) and total quantity 100 weight section of (B), or 2. The 5th of this invention provides with an ultraviolet curing type can coating composition of a statement the 1–4th either of this inventions further characterized by carrying out 0.1–50 weight-section content of the resin particulate to a compound (A) and total quantity 100 weight section of (B). A manufacturing method of a coated metal can painting to a metal can which molded a metal plate, resin film laminated metal plates, or these metal plates into the 1–5th either of the 6th this invention of this invention for an ultraviolet curing type can coating composition of a statement, irradiating with ultraviolet rays, and making it harden is provided.

[0009]

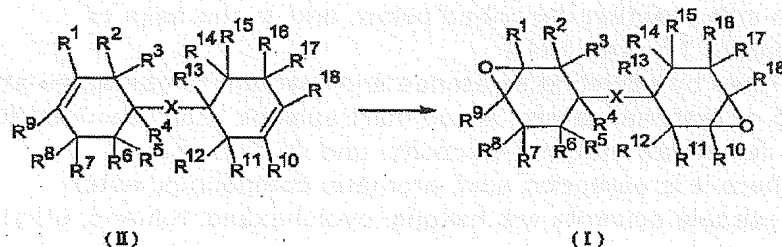
[Embodiment of the Invention]The ultraviolet curing type can coating composition of this invention causes cationic polymerization by UV irradiation, is a coating composition which can be hardened and explains each ingredient in this constituent below.

[0010](Compound (A) which has alicyclic epoxy groups in a molecule) It has alicyclic epoxy groups in the molecule used for this invention, It may be called for short the compound (A), and (the following and "epoxy compound (A)" without an ester bond. As), the epoxy compound

expressed with above general formula (I) can be illustrated. [and] The alicyclic epoxy compound expressed with the above-mentioned general formula (I) is manufactured by oxidizing substantially the alicyclic olefin compound expressed with following general formula (II) with anhydrous aliphatic series fault carboxylic acid.

[0011]

[Formula 3]



[0012](X and $R^1 - R^{18}$ have the same meaning as said general formula (1) among a formula.)

[0013]The alicyclic olefin compound used as a raw material has the common composition by the dehydration of a compound which has a corresponding hydroxyl group. The manufacturing method of an alicyclic olefin compound is compoundable from the compound which has cyclohexanol structure, as it is in JP,48-29899,A, JP,58-172387,A, and JP,2000-169399,A. As for the obtained alicyclic olefin compound, what has a double bond in the 3 or 4th place to the substituent X is preferred, and what has a hydroxyl group in the 4th place to the substituent X as a compound which has a hydroxyl group used as the raw material of an alicyclic olefin compound is preferred so that formula (II) may show. What twists at least two or more cyclohexane rings which the hydroxyl group combined in the molecule as an example of these compounds to the dehydration of the compound to contain can be mentioned.

[0014]As a compound to contain, at least two or more cyclohexane rings which a hydroxyl group combined in a molecule, For example, hydrogenation biphenol, dicyclohexano RUMETAN, bis(dimethylcyclohexanol)methane, 1,2-bis(cyclohexanol)ethane, 1,3-bis(cyclohexanol)propane, 1,4-bis(cyclohexanol)butane, 1,5-bis(cyclohexanol)pentane, 1,6-bis(cyclohexanol)hexane, 2,2-bis(cyclohexanol)propane, Bis(cyclohexanol)phenylmethane, alpha, and alpha-bis(4-hydroxycyclohexyl)-4-(4-hydroxy- alpha, alpha-dimethylcyclohexyl)-ethylbenzene, 3,3-bis(cyclohexanol)pentane, 5,5-bis(cyclohexanol)heptane, Dodecahydronaliumfluorenediol, tris(cyclohexanol) methane, tris(cyclohexanol) ethane, 1,3,3-tris(cyclohexanol) butane, tetrakis(cyclohexanol) ethane, a 2,2-screw [4,4'-bis(cyclohexanol)cyclohexyl] These mixtures, such as propane, the hydrogenation bisphenol C (C: cyclohexane), and hydrogenation polyphenol, are mentioned.

[0015]It is preferred to use aliphatic series fault carboxylic acid which does not contain moisture substantially as an epoxidation agent which can be used for epoxidation of a double bond of an alicyclic olefin compound. This is for ring opening reaction of an epoxy group to progress and for yield of an epoxy compound to fall, when an epoxidation reaction is performed under existence of moisture. For this reason, aliphatic series fault carboxylic acid is 0.6 or less % of the weight preferably 0.8 or less % of the weight as moisture which does not contain moisture substantially and is specifically contained in aliphatic series fault carboxylic acid. Aliphatic series fault carboxylic acid which is said by this invention and which does not contain moisture substantially is things, such as peracetic acid manufactured by air oxidation, such as acetaldehyde, for example, is manufactured about peracetic acid by a method indicated to the German publication of patent applications No. 1418465 and JP,54-3006,A. Since according to this method aliphatic series fault carboxylic acid is compounded from hydrogen peroxide and high-concentration aliphatic series fault carboxylic acid can be continuously compounded in large quantities compared with a case where a solvent extracts and aliphatic series fault carboxylic acid is manufactured, it can obtain cheaply substantially.

[0016]As aliphatic series fault carboxylic acid, performic acid, peracetic acid, fault isobutyric acid, fault trifluoroacetic acid, etc. can be used. In this, it is cheaply available industrially, and

stability of especially peracetic acid is also high, and it is a desirable epoxidation agent. There is no strict restriction in quantity of aliphatic series fault carboxylic acid which is an epoxidation agent, and the optimum amount in each case is decided by a variable factor at the time, such as each epoxidation agent to be used, the degree of epoxidation for which it asks, and each epoxidation thing to be used. As for the usual epoxidation agent, adding equimolar or more to an olefin group is preferred. However, it is usually disadvantageous to exceed a mol twice from a problem of economical efficiency and a side reaction described below, and, in the case of peracetic acid, it is preferred. [of an one to 1.5 time mol]

[0017]An epoxidation reaction is performed by adjusting existence and reaction temperature of inert solvent use according to a device or material nature. As an inert solvent, it can be used for the purpose, such as stabilization by a fall of raw material viscosity, and dilution of an epoxidation agent, and if it is a case where it is peracetic acid, aromatic compounds, ester species, etc. can be used. Especially desirable solvents are hexane, cyclohexane, toluene, ethyl acetate, and methyl acetate.

[0018]A reaction temperature region which can be used with the reactivity of an epoxidation agent to be used becomes settled. Generally, they are 0 ** or more and 100 ** or less. Speaking of peracetic acid which is a desirable epoxidation agent, 20-70 ** is preferred. Below 20 **, a reaction is slow and disassembly of peracetic acid breaks out at 70 **. A preparation mole ratio of an epoxidation agent to an unsaturated bond can be changed according to whether he wants an unsaturated bond to remain how much and the purpose. Special operation of a reaction mixture is unnecessary, for example, should just stir a mixture for 1 to 5 hours. Isolation of an obtained epoxidation thing can be directly performed by suitable method, for example, a method of settling with a poor solvent, method of throwing in an epoxidation thing under stirring in hot water, and carrying out distillation removal of the solvent, the deliquoring method, etc.

[0019]An epoxy resin produced by performing it above is alicyclic epoxy, and contains an epoxy resin which does not include an ester bond 100 to 20% of the weight.

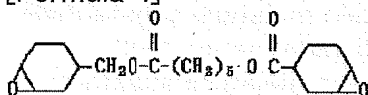
[0020](/.) [a compound which has alicyclic epoxy groups in a molecule, and has an ester bond, and] Or a compound and/which have alicyclic epoxy groups in an epoxy compound (B) molecule which has a glycidyl group, and have an ester bond. Or as an epoxy compound (B) which has a glycidyl group, into a molecule, one or more alicyclic epoxy groups can be especially used without restriction, if it is a compound which it has 1-2 pieces preferably.

[0021]As an example, a JI (3, 4-epoxycyclohexyl) horse mackerel peat, (3,4-epoxycyclohexyl) Methyl-3,4-epoxy cyclohexane carboxylate, (3,4-epoxy-6-methylcyclohexyl) Methyl-3,4-epoxy-6-methylcyclohexane carboxylate, ethylene-1,2-JI (3,4-epoxy cyclohexane carboxylic acid) ester, etc. can be mentioned. They can be used these compounds being able to be independent or combining them two or more sorts.

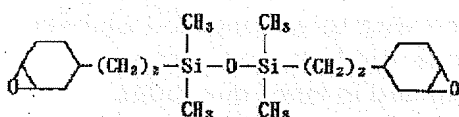
[0022]As a suitable thing, especially among compounds which have alicyclic epoxy groups in a molecule stated above, A compound etc. which are expressed with 3,4-epoxycyclohexylmethyl 3,4-epoxy cyclohexane carboxylate, 3,4-epoxycyclohexyl methyl alcohol, 3, and 4-epoxycyclohexyl ethyltrimethoxysilane or a following formula can be mentioned.

[0023]

[Formula 4]



もしくは



[0024]The compound which has an oxetane ring in a molecule can also be used for this invention. The following oxetane ring which can carry out ring opening polymerization of the compound which has an oxetane ring used in the coating composition of this invention by UV irradiation

under existence of a cationic initiator [0025]

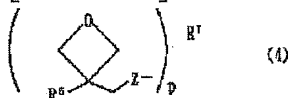
[Formula 5]



[0026] In one molecule, preferably, 1-15 pieces, are at least one piece and a compound (henceforth the oxetane compound OXE) which it has, and 1-4 pieces specifically, For example, the compound shown with a following formula (4), the compound shown by the after-mentioned formula (10), (11), and (12), etc. are included.

[0027]

[Formula 6]



[0028] R^6 in the above-mentioned formula (4) A hydrogen atom, a fluorine atom, straight chain shape with 1-6 carbon atoms, a branched-chain or annular alkyl group (for example, methyl, ethyl, *n*-, or *i*-propyl, *n*-, *i*- or *t*-butyl, pentyl, hexyl, a cyclohexyl group, etc., Straight chain shape or a branched-chain fluoro alkyl group with 1-6 carbon atoms. for example, monofluoromethyl, difluoromethyl, and trifluoromethyl. 2,2,2-trifluoroethyl, perfluoro ethyl, perfluoro propyl, Allyl groups, such as perfluoro butyl and a perfluoro hexyl group, an aryl group. (For example, phenyl, naphthyl, tolyl, a xylyl group, etc.), and aralkyl groups. (For example, benzyl, a phenethyl group, etc.), furil groups, or a thienyl group is expressed,; R^7 carries out owner Perilla frutescens (L.) Britton var. crispa (Thunb.) Decne. of the valence corresponding to the value of *p*, a hydrogen atom or 1 - a tetravalent organic group are expressed,; *Z* expresses an oxygen atom or a sulfur atom, and; *p* is an integer of 1-4.

[0029] Straight chain shape with 1-30 carbon atoms which may contain at least one sort of heteroatoms and/or a siloxane bond which are chosen from O, S, N, and F as 1 which R^7 can express - a tetravalent organic group, branched-chain or annular 1 - a tetravalent hydrocarbon group are mentioned.

[0030] As a univalent basis which R^7 can express, more concretely, For example, straight chain shape with 1-6 carbon atoms, a branched-chain or annular alkyl group. for example, methyl, ethyl, *n*- or *i*-propyl, *n*-, *i*-, or *t*-butyl. straight chain shape with 1-6 carbon atoms or branched-chain alkoxyalkyl groups (for example, methoxy ethyl.), such as pentyl, hexyl, and a cyclohexyl group Straight chain shape or branched-chain fluoro alkyl groups with 1-6 carbon atoms, such as ethoxyethyl, butoxyethyl, and an ethoxymethyl group. for example, monofluoromethyl, difluoromethyl, and trifluoromethyl. 2,2,2-trifluoroethyl, perfluoro ethyl, perfluoro propyl, Allyl groups, such as perfluoro butyl and a perfluoro hexyl group, an aryl group. (For example, phenyl, naphthyl, tolyl, a xylyl group, etc.), aralkyl groups, furil groups (for example, benzyl, a phenethyl group, etc.), a thienyl group, epoxy content groups (for example, glycidyl, 3, 4-epoxycyclohexylmethyl group, etc.), etc. are mentioned.

[0031] As a divalent basis which R^7 can express, for example, straight chain shape and a branched-chain or annular alkylene group (especially -- methylene.) An alkylene group with 1-15 carbon atoms, such as ethylene, 1,2- or 1,3-propylene, butylene, and a cyclohexylene group, 4-30 carbon atoms -- desirable -- poly (alkyleneoxy) groups (for example, poly (ethyleneoxy), a poly (propyleneoxy) group, etc.) of 4-8, a phenylene group, a xylylene group, a following formula (5), and (6), [0032]

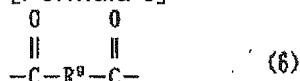
[Formula 7]



[0033] (R^8 expresses O, S, CH_2 , NH, SO, SO_2 , $\text{C}(\text{CF}_3)_2$, or $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ among a formula)

[0034]

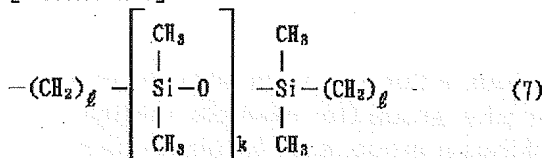
[Formula 8]



[0035] A basis shown by (R⁹ expresses an alkylene group, an allylene group, or direct coupling with 1-6 carbon atoms among a formula), 2-30 carbon atoms with which an alkylene group and an alkylene group were combined with a siloxane chain (poly) — desirable — a basis of 2-6. (A molecular weight [For example, this alkylene group being ethylene or a propylene group] of a siloxane chain (poly). 130-15,000, especially a thing of 130-500, a thing preferably shown with a following formula (7)) etc. — it is mentioned.

[0036]

[Formula 9]

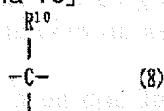


[0037] (k expresses the integer of 1-6 among a formula, and l is 2 or 3.)

[0038] As 3 which R⁷ can express, or a tetravalent basis, the basis etc. which are shown by following formula (8) - (11) are mentioned, for example.

[0039]

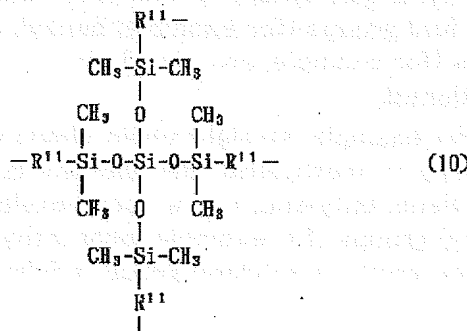
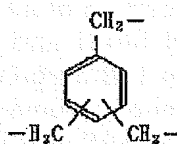
[Formula 10]



[0040] (R¹⁰ expresses an alkyl group with 1-6 carbon atoms, for example, an ethyl group, among a formula)

[0041]

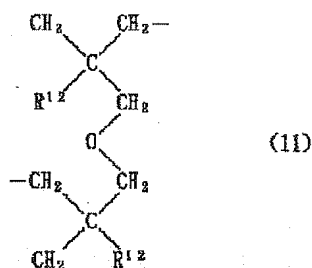
[Formula 11]



[0042] (Among a formula, four R¹¹ is the same or different, and expresses an alkylene group with 1-6 carbon atoms, for example, ethylene, respectively)

[0043]

[Formula 12]

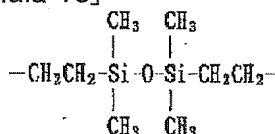


[0044](Among a formula, two R^{12} is the same or different, and expresses an alkyl group with a hydrogen atom, a fluorine atom, and 1-6 carbon atoms, a fluoro alkyl group with 1-6 carbon atoms, an allyl group, an aryl group, a furil group, or a thienyl group, respectively)

[0045]A univalent or divalent basis is preferred among 1 which R^7 can express - a tetravalent organic group (.). 1 or 2 is preferred for p, and especially Namely, methyl, ethyl, An alkyl group; allyl group; glycidyl group; vinyl group with 1-6 carbon atoms, such as propyl, butyl, and hexyl; Ethoxyethyl, alkoxyalkyl group [with 1-6 carbon atoms, such as methoxy ethyl,]; - benzyl; - a basis shown with an alkylene group; p-xylylene group; following formula with 1-6 carbon atoms, such as methylene, ethylene, propylene, butylene, and hexylene, is preferred.

[0046]

[Formula 13]



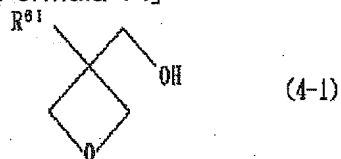
[0047]In said formula (4), as R^6 , an alkyl group; allyl group with 1-6 carbon atoms, such as hydrogen atom; methyl, ethyl, propyl, butyl, and hexyl, is preferred, and a hydrogen atom, a methyl group, and an ethyl group are especially preferred.

[0048]Inside of a compound (OXE) which has at least one oxetane ring in a molecule, (OXE-1) : a compound which has at least one oxetane ring for an oxetane ring and a hydroxyl group in compound; which it has one piece at a time preferably, respectively, and (OXE-2) : molecule, and has an epoxy group for at least two pieces or an oxetane ring, respectively is preferred in a molecule.

[0049]As the above-mentioned oxetane compound (OXE-1), a compound of said formula (4) in case p is 1 and R^7 is a hydrogen atom, especially a compound shown with a following formula (4-1) can be mentioned, for example.

[0050]

[Formula 14]



[0051](R^{61} expresses straight chain shape, a branched-chain fluoro alkyl group, or an allyl group with straight chain shape with a hydrogen atom, a fluorine atom, and 1-6 carbon atoms or a branched-chain alkyl group, and 1-6 carbon atoms among a formula.)

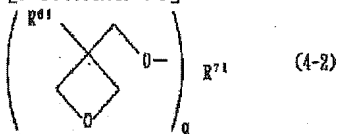
[0052]As an example of representation of a compound shown by the above-mentioned formula (4-1), a compound of a formula (4-1) in case R^4 is an ethyl group can be mentioned.

[0053]As a compound (henceforth a polyoxetane compound) which has at least two oxetane rings in a molecule among the above-mentioned oxetane compounds (OXE-2), A compound of said formula (4) in case p is an integer of 2-4 is mentioned, and a compound shown with a

following formula (4-2) is preferred especially.

[0054]

[Formula 15]



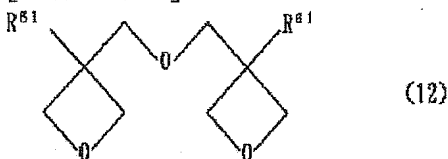
[0055] (R^{61} has the same meaning as the above among a formula, R^{71} expresses 2 defined to R^7 in the formula (4) – a tetravalent organic group, and q expresses the integer of 2–4.)

[0056] As an example of representation of a compound shown by the above-mentioned formula (4-2), R^{61} is an ethyl group and R^{71} can mention a compound of a formula (4-2) in a case of being a basis of the above-mentioned formula (6) a 1,4-tetramethylen group, a dodecamethylene group, o-, m- or p-xylylene group, and whose R^9 are ethylene, or a basis of the above-mentioned formula (7).

[0057] As a polyoxetane compound, a compound shown can be mentioned with the following formula (12), (13), and (14). [other than a compound shown by the above-mentioned formula (4-2)]

[0058]

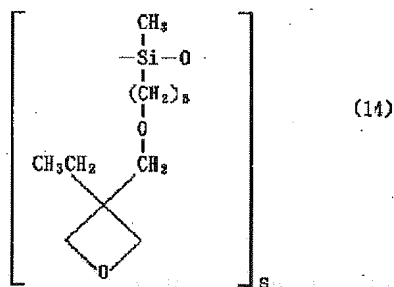
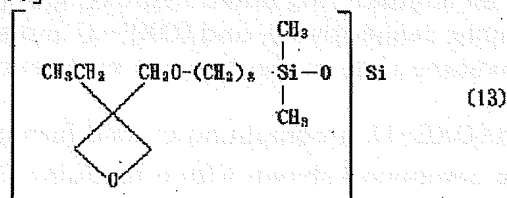
[Formula 16]



[0059] (Among a formula, two R^{61} is the same or different, and has the respectively same meaning as the above, and especially an ethyl group is preferred for it.)

[0060]

[Formula 17]

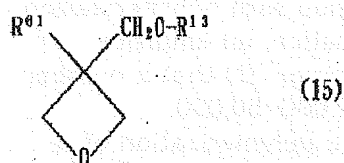


[0061] (s expresses an integer of 25–200 among a formula.)

[0062] A compound (henceforth an epoxy content oxetane compound) which has an epoxy group for an oxetane ring in a molecule among said oxetane compounds (OXE-2). A compound which has an oxetane ring and one epoxy group at a time, respectively and which a molecular weight includes less than 1000 compound preferably, and is specifically shown, for example with a following formula (15) can be mentioned into a molecule.

[0063]

[Formula 18]



[0064](R¹³ expresses an epoxy group content group among a formula, and R⁶¹ has the same meaning as the above.)

[0065]As an example of representation of an epoxy content oxetane compound, a compound in case R⁶¹ is an ethyl group and R¹³ is glycidyl group or 3, and 4-epoxycyclohexylmethyl group is mentioned in the above-mentioned formula (15).

[0066]It comes out of an oxetane compound (OXE) described above to be able to use it alone, respectively or to use it combining two sorts or more than it. It is preferred to combine and use an aforementioned compound (OXE-1) and a compound (OXE-2) especially. An oxetane compound in a case of using together (OXE-1), and each amount of (OXE-2 used), As opposed to total quantity 100 weight section of said epoxy compound (A) and an epoxy compound (B), An oxetane compound (OXE-1) can be made into three to 50 weight section, and an oxetane compound (OXE-2) can be preferably made into within the limits of three to 50 weight section one to 75 weight section one to 75 weight section.

[0067](Copolymer (C) which has a glycidyl group and/or at least one alicyclic epoxy groups in a molecule) a copolymer (C) used in a coating composition of this invention — the inside of a molecule — the inside of a molecule — a glycidyl group — and/or, it is a copolymer which has at least one alicyclic epoxy groups.

[0068]If it is a polymerization nature unsaturated monomer containing epoxy group content as an epoxy group content monomer used as a raw material of this copolymer, can use it without restriction especially, but. As an example of representation, glycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, methyl glycidyl acrylate, methyl glycidyl methacrylate, allyl glycidyl ether, vinyl glycidyl ether, etc. can be mentioned. Glycidyl acrylate and glycidyl methacrylate are used suitably among these.

[0069]As for the alicyclic epoxy groups content monomer used as a raw material of this copolymer, Cyclomer A200, M100 (made by Die Cell Chemicals company), etc. are illustrated.

[0070]The above-mentioned epoxy group content monomer and other copolymerizable monomers, It is a monomer suitably used if needed according to performance etc. which are made into the purpose of a copolymer (C) obtained, For example, methyl acrylate, methyl methacrylate, ethyl acrylate, Ethyl methacrylate, n-, i- or t-butyl acrylate, n-, i-, or t-butyl methacrylate, Hexyl acrylate, hexyl methacrylate, octyl acrylate, Octyl methacrylate, laurylacrylate, lauryl methacrylate, Stearylacrylate, stearyl methacrylate, cyclohexyl acrylate, Alkyl or cycloalkyl ester of the carbon numbers 1-24 of acrylic acid like cyclohexyl methacrylate **, or methacrylic acid; 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, Hydroxy alkyl ester of 1-8 carbon numbers of acrylic acid, such as 2-hydroxypropyl methacrylate, 4-hydroxy butyl acrylate, and 4-hydroxybutyl methacrylate, or methacrylic acid; Acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid, itaconic acid, alpha, such as crotonic acid, beta-ethylenic unsaturated carboxylic acid; Acrylamide, Methacrylamide, N-methylacrylamide, N-ethylmethacrylamide, Diacetone acrylamide, N-methylolacrylamide, N-methylolmethacrylamide, Acrylamide, methacrylamide, or these derivatives, such as N-methoxymethyl acrylamide and N-butoxy methylacrylamide; Styrene, Aromatic vinyl monomers, such as vinyltoluene and alpha-methylstyrene; Vinyl propionate, Vinyl acetate, acrylonitrile, a methacrylonitrile, vinyl pivalate, A Veova monomer (shell chemicals company make, vinyl ester of a branched chain fatty acid), A vinyl monomer of others, such as Silaplane FM0711, the FM0721, and the FM0725 (polydimethylsiloxane macromonomer to which all have a methacryloyl group at the Chisso Corp. make and the ends above), can be mentioned.

[0071]A copolymer (C) a monomer component which consists of other monomers the above-

mentioned epoxy group content monomer and if needed, For example, it can obtain by polymerizing under existence of a radical polymerization initiator or absence with polymerization methods of itself known, such as solution polymerization, mass polymerization, an emulsion polymerization, and suspension polymerization. It is preferred for a copolymer (C) that a number average molecular weight is within the limits of 1,000–100,000, and also 2,000–50,000.

[0072]It is preferred for a blending ratio of each monomer component in a polymerization of a copolymer (C) that it is in the following within the limits to monomer component total quantity 100 weight section.

[0073]Epoxy-group content monomer: It is 20 to 80 weight section preferably ten to 95 weight section. Other monomers: It is ten to 70 weight section preferably zero to 85 weight section.

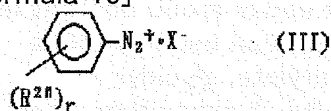
[0074]As for concentration of an epoxy group, in a copolymer (C), it is preferred that it is within the limits of 0.1–7.0 Eq [kg] /and also 0.2–5.0 Eq/kg.

[0075]In a polymerization of a copolymer (C), the leveling nature of a coat obtained and the slippage of a coat after retorting can be raised by using polydimethylsiloxane macromonomer, such as Silaplane FM0721 (made by Chisso Corp.), as other monomers.

[0076](Cationic initiator (D)) A cationic initiator (D) used in this invention, It is a compound which generates a cation and makes a polymerization start by UV irradiation, For example, a cationic initiator of a hexafluoroantimonate salt shown by following formula (I) – (XV), a pentafluoro hydroxy antimonate salt, a hexafluorophosphate salt, a hexafluoro Aruze Nate salt, and others can be mentioned.

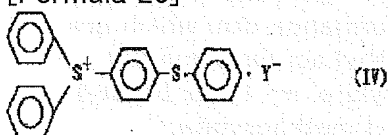
[0077] Ar_2I^+ and X^- (I) (the inside of a formula, and Ar — an aryl group.) For example, Ar_3S^+ and X^- (II) to which a phenyl group is expressed and X^- expresses PF_6^- , SbF_6^- , or AsF_6^- (Ar and X^- have the same meaning as the above among a formula), [0078]

[Formula 19]



[0079](R^{20} expresses the alkyl group of the carbon numbers 1–12, or the alkoxy group of the carbon numbers 1–12 among a formula, r expresses the integer of 0–3, and X^- has the same meaning as the above) [0080]

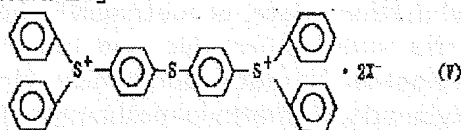
[Formula 20]



[0081](Y^- expresses PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , or $\text{SbF}_5(\text{OH})^-$ among a formula)

[0082]

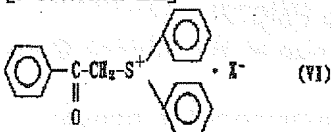
[Formula 21]



[0083](X^- has the same meaning as the above among a formula)

[0084]

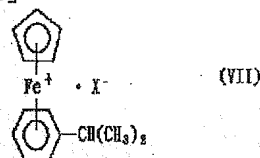
[Formula 22]



[0085](X⁻ has the same meaning as the above among a formula)

[0086]

[Formula 23]

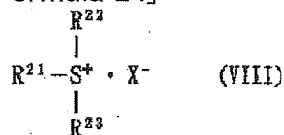


【0090】式中、X⁻ は上記と同じ意味を有する、

[0087](X⁻ has the same meaning as the above among a formula)

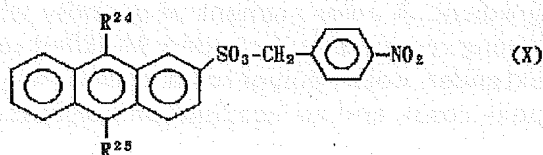
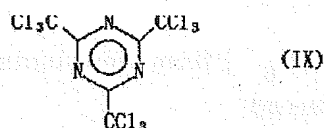
[0088]

[Formula 24]



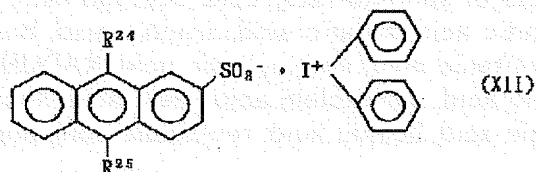
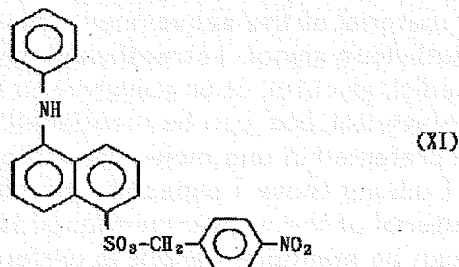
[0089](R²¹ among a formula an aralkyl group with 7-15 carbon atoms, or an alkenyl group with 3-9 carbon atoms) [express and] R²² expresses a hydrocarbon group or a hydroxyphenyl group with 1-7 carbon atoms, R²³ expresses an alkyl group with 1-5 carbon atoms which may contain the oxygen atom or the sulfur atom, and X⁻ has an above meaning, [0090]

[Formula 25]



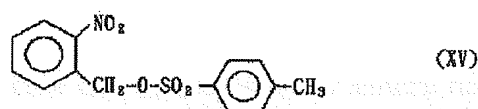
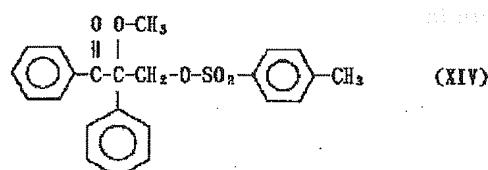
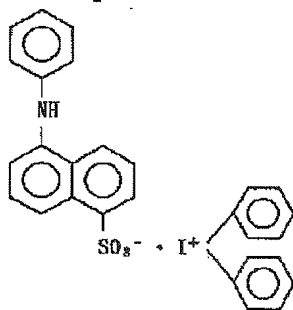
[0091](R²⁴ and R²⁵ express the alkyl group of the carbon numbers 1-12, or the alkoxy group of the carbon numbers 1-12 independently among a formula, respectively)[0092]

[Formula 26]



[0093](R²⁴ and R²⁵ have the same meaning as the above among a formula) [0094]

[Formula 27]



[0095]As a cationic initiator (D), can also use a commercial item, and as a commercial item, For example, UVACURE1591(made by U.S. UCB company)CD-1010, CD-1011, CD-1012, the (U.S. Sartomer make), IRGACURE 264 (made by Ciba-Geigy), CIT-1682 (made by Nippon Soda Co., Ltd.), etc. can be mentioned.

[0096]A compound which has a hexafluorophosphate anion (PF_6^-) from viewpoints of toxicity, flexibility, etc. among cationic initiators stated above is preferred.

[0097]In a coating composition of this invention, in addition to the above (A) which is an essential ingredient, (B), (C), and the (D) ingredient, A color pigment of quantity which does not check lubricity giving agent; sensitizer; hardening remarkably if needed, Modified resin; organic resin particles, such as paints, such as an extender, color; polyol resin, phenol resin, an acrylic resin, polyester resin, polyolefin resin, an epoxy resin, and an epoxidation polybutadiene resin; a solvent etc. can be blended.

[0098]The above-mentioned lubricity giving agent is what is blended in order to raise the lubricity of a coat obtained, For example, waxes which are the esterification material of a polyol compound and fatty acid, such as fatty acid ester wax, a silicon system wax, a fluorine system wax, a polyolefine wax, an animal system wax, and a vegetable system wax, can be mentioned.

[0099]As a polyol compound used as a raw material of the above-mentioned fatty acid ester wax, Ethylene glycol, a diethylene glycol, triethylene glycol, Tetraethylene glycol, 1, and 3- or 1,4-butanediol, Neopentyl glycol, 1,6-hexanediol, glycerin, JI or polyglycerin beyond it, trimethylolpropane, pentaerythritol, dipentaerythritol, etc. can be mentioned. A polyol compound which has three or more hydroxyl groups is preferred in one molecule, and polyglycerin, trimethylolpropane, and pentaerythritol are [among these] especially suitable for it.

[0100]As fatty acid used as another raw material of the above-mentioned fatty acid ester wax, fatty acid of saturation or an unsaturation can be mentioned and it is preferred that it is fatty acid with 6-32 carbon atoms. As an example of suitable fatty acid, caprylic acid, pelargonic acid, capric acid, Lauric acid, myristic acid, pulmitic acid, stearic acid, arachin acid, Saturated fatty acid, such as behenic acid, cerinic acid, montanic acid, and melissic acid; KAPURO lane acid, Unsaturated fatty acid, such as undecylenic acid, palmitoleic acid, oleic acid, linolic acid, linolenic acid, eleostearic acid, a cetoleic acid, erucic acid, licanic acid, recinoleic acid, and arachidonic acid, can be mentioned.

[0101]As fatty acid ester wax, a thing of the number of hydroxyl groups of the above-mentioned polyol compound by which one third was esterified at least with fatty acid is preferred.

[0102]As a silicon system wax, for example BYK-300, BYK-320, and more than BYK-330[.] by BYKChemie (big KEMI), Silwet L-77, Silwet L-720, and more than Silwet L-7602[. Nippon Unicar], Payne Tad 29, Payne Tad 32, and more than Payne Tad M[. Dow Corning] and Shin-etsu silicone KF-96 [the Shin-etsu chemicals company make] etc. is mentioned, and as a fluorine system wax, For example, Siam lock wax SST-1MG, Siam lock wax SST-3, and more than SHAMUROKKU wax fluoro slip 231[.] by Siam lock KEMIKARUZU, and POLYFLUO(poly FURUO) 120 — said — 150 — said — 400 [micro PAUDAZU] etc. is mentioned.

[0103]As a polyolefine wax, for example The Siam lock wax S-394 and more than Siam lock wax S-395[.] by Siam lock KEMIKARUZU, Hoechst wax PE-520, and more than Hoechst wax PE-521 [.] by Hoechst A.G., the Mitsui high wax [Mitsui Chemicals industrial company make], etc. are mentioned, further, as an animal system wax, lanolin, beeswax, etc. are mentioned and carnauba wax, beeswax, etc. are mentioned as a vegetable system wax, for example.

[0104]A **** lubricity giving agent described above can be used combining independent, two sorts, or more than it. a compound which loadings of a lubricity giving agent have alicyclic epoxy groups in a compound which has alicyclic epoxy groups and does not have an ester bond in the (A) molecule, and the (B) molecule, and has an ester bond — or, It can ten or less weight section usually be preferably made still more desirable within the limits of 0.5 to 3 weight section 0.1 to 5 weight section to total quantity 100 weight section with an epoxy compound which has a glycidyl group.

[0105]A silicon system wax is excellent in lubricous grant nature before retorting after paint hardening among the above-mentioned lubricity giving agents, and fatty acid ester wax carries out paint hardening, and is excellent in lubricous grant nature after retorting. Therefore, it is preferred to blend at least one sort chosen from a silicon system wax and fatty acid ester wax. If the silicon system wax 0.01 – five weight sections, and fatty acid ester wax 0.1 – five weight sections are especially used together to total quantity 100 weight section of an epoxy compound (A) and an oxetane compound (B), it can be considered as a coat excellent in lubricous grant nature before and behind retorting.

[0106]Said sensitizer is blended in order to raise hardenability by ultraviolet rays further, and it can mention pyrene, perylene, an acridine orange, a thioxan ton, 2-chloro thioxan ton, a benzoflavin, etc. Ten or less weight sections of loadings of this sensitizer are usually preferably used within the limits of three or less weight sections to total quantity 100 weight section of an epoxy compound (A) and an epoxy compound (B).

[0107]In blending modified resin, this modified resin, A compound (A) which has alicyclic epoxy groups and does not have an ester bond in a molecule, a compound which has alicyclic epoxy groups in a molecule, and has an ester bond, and/. Or it is preferred to usually use it within the limits of 5 – 20 weight section especially 0.1 to 50 weight section to total quantity 100 weight section of an epoxy compound (B) which has a glycidyl group. Especially as modified resin, an epoxidation polybutadiene resin is effective for improvement of the processability of a coat, adhesion, etc. especially.

[0108]As said organic resin particle, organic resin particles within limits whose particle diameter is 50–500 nm are preferred, for example, acrylic resin particles etc. in which an inside carried out three-dimensional bridge construction can be mentioned. What ground and atomized an organic polymer as organic resin particles; Polymer particulates produced by carrying out emulsion polymerization underwater under existence of an emulsifier are dried, What was ground; what dried polymer particulates produced by carrying out a dispersion polymerization in an organic solvent under existence of polymer stabilizer, and was ground can be mentioned. Adhesion and processability of a coat are improvable by blending organic resin particles with a coating composition of this invention. As for especially loadings of this organic resin particle, when blending organic resin particles, it is preferred that it is usually within the limits of 1 – 10 weight section 0.1 to 50 weight section to total quantity 100 weight section of an epoxy compound (A) and an epoxy compound (B).

[0109](Coating composition) A coating composition of this invention can be prepared by mixing each ingredient described above, and agitating so that it may become a uniform coating composition. For example, it can prepare by carrying out for [10 minutes] grade churning, for

example until it mixes each ingredient, it warms if needed (for example, about 50 **) and it becomes uniform with agitators, such as Di Sol Bar.

[0110]A compound (A) which has alicyclic epoxy groups and does not have an ester bond in a molecule in that case, a compound which has alicyclic epoxy groups in a molecule, and has an ester bond, and/. Or a using rate of an epoxy compound (B), a copolymer (C), and a cationic initiator (D) which have a glycidyl group can be carried out as follows.

[0111]Namely, a compound (A) which has alicyclic epoxy groups and does not have an ester bond in a molecule, a compound which has alicyclic epoxy groups in a molecule, and has an ester bond, and/. Or an epoxy compound (B) which has a glycidyl group, In a rate that both total quantity serves as 100 weight sections, a compound (A) 10 – 90 weight section, 30 to 60 weight section and a compound (B) can be preferably used within the limits of 40 – 70 weight section still more preferably 30 to 80 weight section ten to 90 weight section still more preferably 20 to 70 weight section. Hardness of a coat which will be obtained if quantity of an epoxy compound (A) will be less than ten weight sections into both total quantity 100 weight section, and adhesion are inferior, and on the other hand, when quantity of an epoxy compound (A) exceeds 90 weight sections, the hardenability of a coat by UV irradiation of a low dose and retort-proof nature are inferior.

[0112]A compound (A) which the amount of copolymer (C) used has alicyclic epoxy groups in a molecule, and does not have an ester bond, And a compound and/which have alicyclic epoxy groups in a molecule, and have an ester bond. or — as opposed to total quantity 100 weight section of an epoxy compound (B) which has a glycidyl group — usually — it can be preferably made still more desirable within the limits of 5 – 20 weight section three to 30 weight section one to 50 weight section. If quantity of a copolymer (C) falls [the adhesion of hardness in hot water of a coat after afterbaking in the case of UV irradiation in a low dose, and a coat, film hardness etc.] in less than one weight section and quantity of a copolymer (C) exceeds 50 weight sections on the other hand, Hardenability especially by UV irradiation in a low dose is inferior, and hardness of a coat and retort-proof nature fall.

[0113]The amount of cationic initiator (D) used, A compound (A) which has alicyclic epoxy groups and does not have an ester bond in a molecule, a compound which has alicyclic epoxy groups in a molecule, and has an ester bond, and/. or — as opposed to total quantity 100 weight section of an epoxy compound (B) which has a glycidyl group — usually — it can be preferably made still more desirable within the limits of 1 – 5 weight section 0.1 to 10 weight section 0.01 to 20 weight section.

[0114]An ultraviolet curing type can coating composition of this invention has ultraviolet curing nature, Tin, aluminum, tinfree steel, iron, zinc, copper, a galvanized steel sheet, A metal plate by which a molding process is carried out to metal cans, such as an alloy plating steel plate of zinc and other metal (chemical conversion, such as zinc phosphate processing and chromate treatment, may be performed to this metal plate); to a metal plate of these. Polyolefin resin, such as polyester resin, such as polyethylene terephthalate, polyethylene, and polypropylene, A cured film can be formed by painting to a metal can which molded resin film laminated metal plate [in which it comes to laminate resin films, such as polyamide resin, an epoxy resin, and polyvinyl chloride,], or these metal plates, and irradiating with ultraviolet rays. Although coating film thickness can be suitably chosen by a use, it can usually be made desirable within the limits of about 2–8 micrometers about 2–20 micrometers as dry film thickness.

[0115]An ultraviolet curing type can coating composition of this invention can be painted with painting methods, such as roll coat paint, spray painting, brush coating, bar coat paint, roller coating, and silk screen printing, for example. When a coat contains a solvent, after heating etc. remove a solvent after paint, a coat is hardened by UV irradiation, but exposure conditions are changeable suitably according to a kind, thickness, etc. of a painted coating composition. As wavelength of ultraviolet rays with which it irradiates, within the limits of 200–600 nm is suitable, and according to a kind of cationic initiator, etc., an irradiation source which has wavelength with high sensitivity can usually be used, choosing it suitably.

[0116]As an irradiation source of ultraviolet rays, a high-pressure mercury lamp, an extra-high pressure mercury lamp, a xenon lamp, a carbon arc, a metal halide lamp, sunlight, etc. can be

mentioned, for example. $10\text{--}1,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ and within the limits which becomes $50\text{--}500\text{mJ}/\text{cm}^2$ especially are [exposure conditions to a coat] usually suitable for a dose.

[0117]A coat may be heated after UV irradiation if needed. Distortion of a coat generated by reduction of an unreacted material in a coat, and hardenability and a molding process of a coat by UV irradiation can be eased with heating. This heating may be able to perform hardness of a coat, and improvement in adhesion. The above-mentioned heating can usually be performed on condition of for 1 to 30 minutes by $150\text{--}250^\circ\text{C}$ ambient temperature.

[0118]A compound (A) which an ultraviolet curing type can coating composition of this invention has alicyclic epoxy groups in a molecule, and does not have an ester bond, And a compound and/or which have alicyclic epoxy groups in a molecule, and have an ester bond. Or contain an epoxy compound (B) and a copolymer (C) which have a glycidyl group as a film formation nature resinous principle, and under existence of a cationic initiator (D), It can be made to harden by cationic polymerization efficiently with UV irradiation of a low dose, without needing equipment containing nitrogen etc., It excels in the coat performances needed as a tin paint also in a thin film, such as processability, adhesion, hardness, and score-mark-proof nature, and a coat excellent also in paint film appearance and retort-proof nature can be formed further. Therefore, especially a coating composition of this invention is preferred as a paint for can outside surfaces.

[0119]

[Example]Hereafter, although an example explains this invention concretely, this invention is not limited to these. Each of "parts" and "%" is based on a weight reference.

[0120](Manufacture of a peracetic acid solution)

Compressed air was blown into the reactor made from 300-ml stainless steel provided with the example of reference manufacture 1 air entrainment mouth, the gas distribution perforated plate, and the cooling jacket with 114 kg/h , and the 10% acetic aldehyde ethyl acetate solution containing cobaltous acetate was reacted to it at 45°C . Reaction mixture contained 2.0% of acetic acid 10.1% of peracetic acid, and acetaldehyde mono- par acetate 2.2%. It condensed by having taught this solution to the distillation column with sodium polyphosphate, and the peracetic acid solution was obtained. This peracetic acid solution was 29.1% of peracetic acid concentration, and moisture was 0.47%.

[0121](Manufacture of an epoxy compound (A))

Example of reference manufacture 2 stirrer, a condenser tube, a thermometer, and a nitrogen introducing pipe in the 1-l. flask with a jacket which it had The water 36g, Solvesso 150 (product made from Exxon chemicals) 500g was added as the sodium hydrogensulfate 12.0g, 500 g of isopropylidene-4,4'-JISHIKURO hexanols (made by Aldrich), and a solvent, and dehydration was carried out at 100°C . When the distillate of water was lost, it was considered as ending reaction. When gas chromatography analyzed, 2,2-bis(3',4'-cyclohexenyl)propane was generating reaction mixture with the yield of 96%. After 500 ml of ion exchange water washed the obtained reaction mixture using a separating funnel, distillation under reduced pressure of the organic layer was carried out, 387.0 g of water-white liquefied 2,2-bis(3',4'-cyclohexenyl)propane was obtained, and the purity was 96.1%. Teaching 100 g of this 2,2-bis(3',4'-cyclohexenyl)propane, and the ethyl acetate 300g to the 1-l. same flask with a jacket as the above, and blowing nitrogen into a gas phase portion. The ethyl acetate solution 307.2g (peracetic-acid concentration: % [29.1], 0.47% of moisture content) of the substantially anhydrous peracetic acid obtained in the example 1 of reference manufacture was dropped over about 2 hours so that it might become 30°C about the temperature within the system of reaction. After the end of peracetic acid dropping, 3Hr aging was carried out at 30°C , and the reaction was ended. Post-reaction solution was rinsed at 30°C more 10°C , delow 10°C was performed by 70°C / 20mmHg, and 99.4 g was obtained for the epoxy compound (A1). The purity of the 2,2-bis(3',4'-epoxycyclohexyl)propane in an epoxy compound (A1) was 93.4%. The descriptions of the obtained product are 11.3% of oxirane oxygen concentration, and viscosity 3,550cP (25°C).

The peak which originates in the internal double bond near $\delta 4.5\text{--}5\text{ ppm}$ from $^1\text{H NMR}$ disappeared, and generation of the peak of the proton which originates near $\delta 2.9\text{--}3.1\text{ ppm}$ at an epoxy group

was checked.

[0122] 300 g of 4,4'-dicyclohexano RUMETAN, 600 g of toluene, and the Para toluenesulfonic acid 3g were added to the flask with a 1-l. jacket provided with example of reference manufacture 3 stirrer, the condenser tube, the thermometer, and the nitrogen introducing pipe, and dehydration was carried out at 110 **. When the distillate of water was lost, it was considered as ending reaction. When gas chromatography analyzed, JI (3,4-cyclohexenyl) methane was generating reaction mixture with the yield of 96%. After 500 ml of ion exchange water washed the obtained reaction mixture using the separating funnel, distillation under reduced pressure of the organic layer was carried out, and 269g of water-white liquefied JI (3,4-cyclohexenyl) methane was obtained. Teaching this JI (3,4-cyclohexenyl) methane 100g and ethyl acetate 200g to the 1-l. same flask with a jacket as the example 2 of reference manufacture, and blowing nitrogen into a gas phase portion. The ethyl acetate solution 276.2g (peracetic-acid concentration: 29.1%) of the substantially anhydrous peracetic acid obtained in the example 1 of reference manufacture was dropped over about 3 hours so that the temperature within the system of reaction might be 25 **. After the end of peracetic acid dropping, 4Hr aging was carried out at 30 **, and the reaction was ended. Post-reaction solution was rinsed at 30 more **, below ** was performed by 70 ** / 30mmHg, and 106.4 g of epoxidation things (A2) were obtained. The purity of JI (3,4-epoxycyclohexyl) methane in an epoxy compound (A2) was 91.8%. The descriptions of the obtained product are 13.8% of oxirane oxygen concentration, and viscosity 2,590cP (25 **). The peak which originates in the double bond of the 4.5 to delta5 neighborhood from ^1H NMR disappeared, and generation of the peak of the proton which originates in the 2.9 to delta3.3 neighborhood at an epoxy group was checked.

[0123] Used Solvesso 150 (product made from Exxon chemicals) 500g as 400 g of example of reference manufacture 4 hydrogenation bisphenol sulfone (namely, 4 and 4'-dicyclohexano RUSURU phone), and a solvent, and also it carries out like the example 2 of reference manufacture, Obtaining 330 g of JI (3, 4-cyclohexenyl) sulfone, the purity was 92.2%. Having taught this 100 g of reactants and ethyl acetate 300g to the 1-l. same flask with a jacket as the above, and blowing nitrogen into a gas phase portion, the ethyl acetate solution 242.7g (peracetic-acid concentration: 29.1%) of peracetic acid was dropped over about 2 hours so that it might become 40 ** about the temperature within the system of reaction. After the end of peracetic acid dropping, 4Hr aging was carried out at 40 **, and the reaction was ended. Rough liquid was rinsed at 30 more **, below ** was performed by 70 ** / 30mmHg, and epoxy compound (A3) 97.0g was obtained. The purity of the JI (3, 4-epoxycyclohexyl) sulfone in an epoxy compound (A3) was 90.3%. The descriptions of the obtained product are 10.8% of oxirane oxygen concentration, and viscosity 6,700cP (25 **).

The peak which originates in the double bond of the 4.5 to delta5 neighborhood from ^1H NMR disappeared, and generation of the peak of the proton which originates in the 2.9 to delta3.3 neighborhood at an epoxy group was checked.

[0124] (Manufacture of the copolymer (C) which has at least one epoxy group in a molecule) It warmed to 95 **, teaching and agitating 500 copies of toluene in the flask provided with example of manufacture 1 agitator, and the condensator. In this, holding to the temperature Subsequently, 150 copies of glycidyl methacrylate, After polymerizing by dropping the mixture which carried out the mixture solution of 250 copies of n-butyl methacrylates, and 50 copies of 2,2'-azobis isobutyronitrile beforehand over 4 hours, distillation under reduced pressure removed toluene and the copolymer (C) was obtained. The obtained copolymer (C) had the number average molecular weight 2500 [about] and 1.4% of oxirane oxygen concentration.

[0125] In the example 2 of manufacture - the example 1 of 3 manufactures, except being as the presentation of the dropped mixture being shown in the following table 1, it carried out like the example 1 of manufacture, and various copolymers were obtained. The number average molecular weight, oxetane ring concentration, and glycidyl group concentration of the obtained copolymer

are shown in the following table 1. The quantity of each ingredient in Table 1 is the display by a weight section.

[0126]

[Table 1]

表 1 製造例

製造例	1	2	3
GMA ¹⁾	100	200	
CYMA-200 ²⁾			150
n-BMA ³⁾	150	100	200
MMA	200	250	150
BA	200	150	100
HEMA	50		
AIBN ⁴⁾	50	50	50
数平均分子量	5000	3000	4500
残分酸素濃度	1.4	2.7	1.8

[0127]1) GMA:glycidyl methacrylate 2CYMA-200 : epoxycyclohexyl methylacrylate, trade name Cyclomer A-200 (made by Die Cell Chemicals company)

3) n-BMA:n-butyl methacrylate 4azobisisobutyronitrile:2,2'-azobis isobutyronitrile 5HEMA : 2-hydroxyethyl methacrylate [0128]Examples 1-7 and the comparative example 1 - 23,4-epoxycyclohexylmethyl 3,4-epoxy cyclohexane carboxylate (a table -- 2 inside) the 3-ethyl-3-hydroxymethyloxetane (a table -- 2 inside) displayed as CEL-2021P in said formula (12)

displayed as OXE -- any of R⁶¹ -- although -- the compound (a table -- 2 inside) which is an ethyl group the copolymer obtained in each example of manufacture displayed as E-DOA, and UVACURE1591 (the U.S.) The product made by UCB, the optical cationic initiator which has PF⁶⁻, one copy of fatty acid ester wax and Payne Tad M (the Dow Corning make.) who make 10 mol of lauric acid come to react to 1 mol of decaglycerin ether (it has 12 hydroxyl groups in one molecule) which is polyglycerin of the degree of polymerization 10 0.2 copy of silicon wax was blended, and it held at 50 **, agitated for 20 minutes, and the ultraviolet curing type can coating composition was obtained.

[0129]

[Table 2]

表 2

	実 施 例							比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	1	2
E-DOA ¹⁾	80	75		20	45				
E-DOA-f ²⁾			30			80	15		
CEL-2021P ³⁾	40	15	40	70			40	30	45
CEL-3000 ⁴⁾		10		15	10	15		15	5
OXE ⁵⁾			15		10		30	10	10
製造例 1	30	20			50		40		
製造例 2			25			20		40	
製造例 3				40					40
脂肪酸エステル	1	1	1	1	1	1	1	1	1
UVACURE-1591 ⁶⁾	7	6	7	8	6	8.5	6	6	7

【 0 1 3 1 】

[0130]1) Compound 2 E-DOA-f of the example 2 of E-DOA:reference manufacture : compound 3CEL-2021P:3,4-epoxycyclohexylmethyl 3,4-epoxy cyclohexane carboxylate of the example 3 of reference manufacture (made by Die Cell Chemicals company)

4) CEL-3000:1,2,8,9-diepoxy limonene (made by Die Cell Chemicals company)

5) OXE : 3-ethyl-3-hydroxymethyloxetane (made by Ube Industries, Ltd.)

6) UVACURE-1591 : the cation catalyst of a sulfonium salt system (product made from die cell you CB, Inc.)

[0131]Each coating composition obtained by the creation above-mentioned example and comparative example of the test color card A 0.20-mm-thick tinfree steel board (TFS), To and the PET steel plate which bonded the 12-micrometer-thick gay PET (polyethylene terephthalate) sheet to the 0.20-mm-thick tinfree steel board by thermo-compression. It painted so that dry membrane thickness might be set to 5 micrometers, respectively, using the high-pressure mercury-vapor lamp (160 W/cm), from the distance of 15 cm with a coated plate, UV irradiation was performed so that the amount of energy lines might become 80 mJ/cm², the coat was stiffened, and it was considered as the test color card. About each obtained test color card, it examined based on the following test method. The examination was altogether done in 20 **.

[0132]Test-method pencil hardness: To the coat of a test color card, it is JIS K-5400. It carried out by the pencil scratch test specified to 8.4.2 (1990). Evaluation was performed by the ***** method.

[0133]Shock resistance (E. I. du Pont de Nemours type): JIS K-5400 According to 8.3.2 (1990), using the E. I. du Pont de Nemours impact tester, to a test color card from the opposite hand of a film surface, Shock processing was performed on conditions 3/8 inch in diameter of an impact core, the falling weight load of 500 g, and [falling weight / 30 cm] in height, the processing section was observed with the microscope, and the following standards estimated.

O : as for a crack, peeling of a coat is not seen at all, either.

O : peeling of a coat is not seen although a crack is seen slightly.

** : Peeling of a coat is not seen although a remarkable crack is seen.

x : Peeling of a coat is seen.

[0134]Adhesion: JIS K-5400 According to the 8.5.2 (1990) squares tape method, 100 grids (1.5 mm x 1.5 mm) were created in the color card side of a test color card, the adhesion cellophane tape was stuck on the surface, and the following standards estimated the state of the grid after removing rapidly.

O : exfoliation is not accepted at all.

O : grid FUCHI can be taken slightly.

** : Exfoliation is accepted slightly besides grid FUCHI.

x : Remarkable exfoliation is accepted.

[0135]Hardness in hot water: After heating a test color card for 1 minute at 200 **, it was immersed for 10 minutes into 80 ** warm water, and pencil hardness was measured in 80 ** warm water. Evaluation is JIS K-5400. It could set to 8.4.2 (1990) or carried out by the blurring method.

[0136]In accordance with the following method, leveling nature was examined about each coating composition obtained by said example and the comparative example.

[0137]Leveling nature: Each coating composition was painted on the PET steel plate so that dry membrane thickness might be set to 5 micrometers by the roll coat method (natural paint), and viewing estimated the painted-surface appearance at the time of making it harden by performing UV irradiation on the conditions to which even UV irradiation will be 0.5 second from paint. Evaluation was performed in accordance with the following standard.

O : a roll eye is not seen in the painted surface, but excel in smooth nature.

O : smooth nature is good although a roll eye is seen slightly in the painted surface.

** : A roll eye is seen considerably in the painted surface, and smooth nature is considerably inferior.

x : A roll eye is seen notably in the painted surface, and smooth nature is remarkably inferior.

[0138]The result of the test-result above-mentioned examination is shown in the following table 3.

[0139]

[Table 3]

表3 素材TFSの場合

	実 施 例							比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	1	2
鉛筆硬度	2H	2H	2H	2H	2H	H	2H	HB	H
耐衝撃性	◎	◎	○	◎	○	◎	○	△	△
密着性	◎	○	◎	○	○	○	◎	○	○
湯中硬度	H	H	H	H	HB	HB	H	F	H

[0140]

[Table 4]

表4 素材PET鋼板の場合

	実 施 例							比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	1	2
鉛筆硬度	2H	2H	H	2H	2H	H	2H	HB	H
耐衝撃性	◎	○	◎	○	◎	◎	◎	○	○
密着性	○	◎	○	○	◎	○	◎	△	△
湯中硬度	HB	H	HB	H	H	H	H	F	H
レベリング性	○	○	○	○	◎	○	◎	○	△

[0141]

[Effect of the Invention]The ultraviolet curing type can coating composition of this invention can be stiffened by the UV irradiation in a low dose, and the hardened material is excellent in coat performances, such as processability, adhesion, hardness, and score-mark-proof nature, and especially excellent in paint film appearance and retort-proof nature.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-13001

(P2003-13001A)

(43) 公開日 平成15年1月15日 (2003.1.15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマート* (参考)
C 0 9 D 163/00		C 0 9 D 163/00	4 J 0 3 8
5/00		5/00	Z
157/10		157/10	
201/00		201/00	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2001-193430 (P2001-193430)

(22) 出願日 平成13年6月26日 (2001.6.26)

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 高井 英行

広島県大竹市玖波4-4-1

(74) 代理人 100090491

弁理士 三浦 良和

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 紫外線硬化型珐瑯用塗料組成物及び塗装金属珐瑯の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 低照射量での紫外線照射によって硬化させることができる、加工性、密着性、硬度、耐スリキズ性などの塗膜性能に優れ、特に塗膜外観、耐レトルト性に優れた塗膜を形成することのできる紫外線硬化型珐瑯用塗料組成物、及びこの組成物を使用した塗装金属珐瑯。

【解決手段】 分子中に脂環式エポキシ基を有し、かつエステル結合を持たない化合物 (A) 10～100重量部、及び分子中に脂環式エポキシ基を有し、かつエステル結合を有する化合物及び／又は、グリシジル基を有するエポキシ化合物 (B) 0～90重量部と、化合物

(A) 及び (B) の合計量 100重量部に対して、分子中にグリシジル基及び／又は、脂環式エポキシ基を少なくとも1個有する共重合体 1～50重量部、及び紫外線照射によりカチオンを発生するカチオン重合開始剤 0.

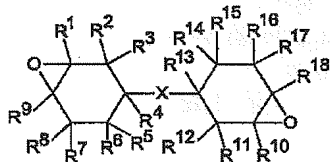
01～20重量部を含有する紫外線硬化型珐瑯用塗料組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子中に脂環式エポキシ基を有し、かつエステル結合を持たない化合物(A) 10~100重量部、及び分子中に脂環式エポキシ基を有し、かつエステル結合を有する化合物及び／又はグリシジル基を有するエポキシ化合物(B) 0~90重量部と、化合物(A)及び(B)の合計量100重量部に対して、分子中にグリシジル基及び／又は脂環式エポキシ基を少なくとも1個有する共重合体(C) 1~50重量部、及び紫外線照射によりカチオンを発生するカチオン重合開始剤(D) 0.01~20重量部を含有することを特徴とする紫外線硬化型缶用塗料組成物。

【請求項2】 化合物(A)が、下記一般式(I)で表されるエポキシ化合物であることを特徴とする請求項1記載の紫外線硬化型缶用塗料組成物。

【化1】



(I)

(式中、Xは酸素原子、硫黄原子、 $-SO-$ 、 $-SO^2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CBr^2-$ 、 $-C(CBr^3)_2-$ 、又は $-C(CF^3)_2-$ 、 $-C(CCl^3)_2-$ 、 $-CH(C_6H_5)-$ の2価の基、又は二つの脂環を繋ぐ単なる一重結合であり、 $R^1 \sim R^{18}$ は、それぞれ同一であっても異なってもよく、これらは、水素原子、ハロゲン原子、あるいは酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してもよいアルコキシ基である。)

【請求項3】 共重合体(C)が、グリシジル基含有重合性不飽和モノマー及び／又は脂環式エポキシ基含有重合性不飽和モノマーとその他の重合性不飽和モノマーとの共重合体であることを特徴とする請求項1記載の紫外線硬化型缶用塗料組成物。

【請求項4】 さらに潤滑性付与剤を、化合物(A)及び(B)の合計量100重量部に対して、0.01~10重量部含有することを特徴とする請求項1又は2記載の紫外線硬化型缶用塗料組成物。

【請求項5】 さらに樹脂微粒子を、化合物(A)及び(B)の合計量100重量部に対して、0.1~50重量部含有することを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の紫外線硬化型缶用塗料組成物。

【請求項6】 請求項1~5のいずれかに記載の紫外線硬化型缶用塗料組成物を、金属板、樹脂フィルム積層金属板又はこれらの金属板を成型した金属缶に塗装し、紫外線を照射して硬化させることを特徴とする塗装金属缶の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は紫外線照射によって硬化させることができる、加工性、密着性、硬度、耐スリキズ性などの塗膜性能に優れ、特に塗膜外観、耐レトルト性に優れた塗膜を形成することのできる紫外線硬化型缶用塗料組成物、及びこの組成物を使用した塗装金属缶の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、紫外線硬化型塗料組成物としては、エポキシ基やビニル基を有するカチオン重合性化合物及び紫外線照射によりカチオンを発生するカチオン重合開始剤を含有するカチオン重合型塗料と、ラジカル重合性不飽和基を有するラジカル重合性化合物及び紫外線照射によりラジカルを発生するラジカル重合開始剤を含有するラジカル重合型塗料などが知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、ラジカル重合型塗料は、硬化速度が比較的速いという特徴がある反面、素材への密着性、加工性が不十分であり、また酸素による硬化阻害があるため、表面の硬化性に劣り、特に薄膜(2~8 μ)での使用に際しては窒素封入などの設備が必要であるという問題点がある。一方、カチオン重合型塗料は、ラジカル重合型塗料と比較して、素材への密着性、加工性が良好であり、また窒素封入などの設備も必要としないなどの利点がある反面、硬化速度が遅いために、塗膜性能、特に塗膜外観、耐レトルト性が不十分であるという問題点がある。

【0004】 また、いずれの重合型塗料も低照射量(100mJ/cm²未満)では硬化性が不十分であるという問題がある。これは、例えばカチオン硬化に適した脂環式エポキシは、分子内にエステル結合を有することが多いが、エステル結合は、カチオン種と反応してエポキシの重合を妨げることがあるためと言われている。例えば、特開平10-158581号公報には、分子中に脂環式エポキシ基を有する化合物、分子中にオキセタン環を有する化合物、特定の共重合体、及びカチオン重合開始剤を含有する紫外線硬化型缶用塗料組成物が記載されているが、上記理由により耐レトルト性にかかわる湯中硬度、塗膜外観、耐衝撃性等の問題がある。

【0005】

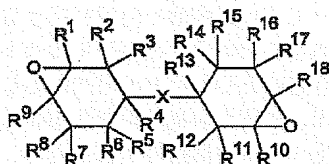
【課題を解決するための手段】 そこで本発明者らは、窒素封入などの設備を必要としないで薄膜で、かつ低照射量での紫外線照射により硬化することができ、缶用塗料として必要とされる加工性、密着性、硬度、耐スリキズ性などの塗膜性能に優れ、特に塗膜外観、耐レトルト性に優れた塗膜を形成することができ、しかも紫外線照射後の後加熱後、優れた湯中硬度を示す塗膜を形成することのできる紫外線硬化型塗料組成物を得ることを目的に、鋭意研究を行なった。その結果、本発明者らは、特

定の構造の脂環式エポキシを所定量使用することにより、上記目的を達成しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち本発明の第1は、分子中に脂環式エポキシ基を有し、かつエステル結合を持たない化合物(A) 10~100重量部、及び分子中に脂環式エポキシ基を有し、かつエステル結合を有する化合物及び/又はグリシジル基を有するエポキシ化合物(B) 0~90重量部と、化合物(A)及び(B)の合計量100重量部に対して、分子中にグリシジル基及び/又は脂環式エポキシ基を少なくとも1個有する共重合体(C) 1~50重量部、及び紫外線照射によりカチオンを発生するカチオン重合開始剤(D) 0.01~20重量部を含有することを特徴とする紫外線硬化型缶用塗料組成物を提供する。本発明の第2は、化合物(A)が、下記一般式(I)で表されるエポキシ化合物であることを特徴とする本発明の第1記載の紫外線硬化型缶用塗料組成物を提供する。

【0007】

【化2】



(I)

【0008】(式中、Xは酸素原子、硫黄原子、 $-SO$ 、 $-SO^2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CBr^2-$ 、 $-C(CBr^3)^2-$ 、又は $-C(CF^3)^2-$ 、 $-C(CCl^3)^2-$ 、 $-CH(C_6H_5)-$ の2価の基、又は二つの脂環を繋ぐ単なる一重結合であり、 $R^1 \sim R^{18}$ は、それぞれ同一であっても異なってもよく、これらは、水素原子、ハロゲン原子、あるいは酸素原子もしくはハロゲン原子を含んてよい炭化水素基、又は置換基を有してもよいアルコキ*

シ基である。)

本発明の第3は、共重合体(C)が、グリシジル基含有重合性不飽和モノマー及び/又は脂環式エポキシ基含有重合性不飽和モノマーとその他の重合性不飽和モノマーとの共重合体であることを特徴とする本発明の第1記載の紫外線硬化型缶用塗料組成物を提供する。本発明の第4は、さらに潤滑性付与剤を、化合物(A)及び(B)の合計量100重量部に対して、0.01~10重量部含有することを特徴とする本発明の第1又は2記載の紫外線硬化型缶用塗料組成物を提供する。本発明の第5は、さらに樹脂微粒子を、化合物(A)及び(B)の合計量100重量部に対して、0.1~50重量部含有することを特徴とする本発明の第1~4のいずれかに記載の紫外線硬化型缶用塗料組成物を提供する。本発明の第6は、本発明の第1~5のいずれかに記載の紫外線硬化型缶用塗料組成物を、金属板、樹脂フィルム積層金属板又はこれらの金属板を成型した金属缶に塗装し、紫外線を照射して硬化させることを特徴とする塗装金属缶の製造方法を提供する。

20 【0009】

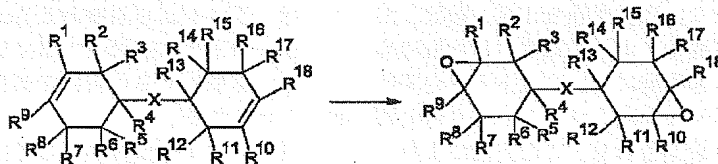
【発明の実施の形態】本発明の紫外線硬化型缶用塗料組成物は、紫外線照射によってカチオン重合を起こして硬化可能な塗料組成物であり、以下にこの組成物における各成分について説明する。

【0010】(分子中に脂環式エポキシ基を有する化合物(A))本発明に用いられる分子中に脂環式エポキシ基を有し、かつエステル結合を持たない化合物(A)

(以下、「エポキシ化合物(A)」と略称することがある。)としては、上記の一般式(I)で表されるエポキシ化合物を例示することができる。上記一般式(I)で表される脂環式エポキシ化合物は、下記一般式(II)で表される脂環式オレフィン化合物を実質的に無水の脂肪酸過カルボン酸によって酸化させることにより製造される。

【0011】

【化3】



(II)

(I)

【0012】(式中、X及び $R^1 \sim R^{18}$ は前記一般式(1)と同じ意味を有する。)

【0013】原料として使用する脂環式オレフィン化合物は、対応する水酸基を有する化合物の脱水反応による合成が一般的である。脂環式オレフィン化合物の製造方法は、特開昭48-29899号公報、特開昭58-1

72387号公報、特開2000-169399号公報にあるように、例えばシクロヘキサノール構造を有する化合物より合成することができる。式(II)からわかるように、得られた脂環式オレフィン化合物は置換基Xに対して3, 4位に二重結合を有するものが好ましく、脂環式オレフィン化合物の原料となる水酸基を有する化合

物としては、置換基Xに対して4位に水酸基を有するものが好ましい。これらの化合物の例としては、分子中に水酸基の結合したシクロヘキサン環を、少なくとも2つ以上含有する化合物の脱水反応によるものを挙げることができる。

【0014】分子中に水酸基の結合したシクロヘキサン環を、少なくとも2つ以上含有する化合物としては、例えば、水添ビフェノール、ジシクロヘキサノールメタン、ビス(ジメチルシクロヘキサノール)メタン、1, 2-ビス(シクロヘキサノール)エタン、1, 3-ビス(シクロヘキサノール)プロパン、1, 4-ビス(シクロヘキサノール)ブタン、1, 5-ビス(シクロヘキサノール)ペンタン、1, 6-ビス(シクロヘキサノール)ヘキサン、2, 2-ビス(シクロヘキサノール)プロパン、ビス(シクロヘキサノール)フェニルメタン、 α , α -ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-4-(4-ヒドロキシ- α , α -ジメチルシクロヘキシル)-エチルベンゼン、3, 3-ビス(シクロヘキサノール)ペンタン、5, 5-ビス(シクロヘキサノール)ヘプタン、ドデカヒドロフルオレンジオール、トリス(シクロヘキサノール)メタン、トリス(シクロヘキサノール)エタン、1, 3, 3-トリス(シクロヘキサノール)ブタン、テトラキス(シクロヘキサノール)エタン、2, 2-ビス[4, 4'-ビス(シクロヘキサノール)シクロヘキシル]プロパン、水素化ビスフェノールC(C:シクロヘキサン)、水添ポリフェノール等及びこれらの混合物が挙げられる。

【0015】脂環式オレフィン化合物の二重結合のエポキシ化に使用できるエポキシ化剤としては、水分を実質的に含まない脂肪族過カルボン酸を使用することが好ましい。これは、水分の存在下でエポキシ化反応を行うと、エポキシ基の開環反応が進みエポキシ化合物の収率が低下するためである。このため、脂肪族過カルボン酸は実質的に水分を含まないものであり、具体的には脂肪族過カルボン酸中に含まれる水分としては、0.8重量%以下、好ましくは0.6重量%以下である。本発明で言う実質的に水分を含まない脂肪族過カルボン酸は、アセトアルデヒド等の空気酸化により製造される過酢酸等のことであり、例えば、過酢酸についてはドイツ公開特許公報1418465号や特開昭54-3006号公報に記載された方法により製造される。この方法によれば、過酸化水素から脂肪族過カルボン酸を合成し、溶媒により抽出して脂肪族過カルボン酸を製造する場合に比べて、連続して大量に高濃度の脂肪族過カルボン酸を合成できるために、実質的に安価に得ることができる。

【0016】脂肪族過カルボン酸類としては過ギ酸、過酢酸、過イソ酪酸、過トリフルオロ酢酸等を用いることができる。この内特に過酢酸は工業的に安価に入手可能で、かつ安定度も高く、好ましいエポキシ化剤である。エポキシ化剤である脂肪族過カルボン酸の量に厳密な制

限がなく、それぞれの場合における最適量は、使用する個々のエポキシ化剤、所望されるエポキシ化度、使用する個々の被エポキシ化物等のごとき可変要因によって決まる。通常のエポキシ化剤はオレフィン基に対して等モルかそれ以上加えるのが好ましい。ただし、経済性、及び次に述べる副反応の問題から2倍モルを超えることは通常不利であり、過酢酸の場合1~1.5倍モルが好ましい。

【0017】エポキシ化反応は、装置や原料物性に応じて不活性溶媒使用の有無や反応温度を調節して行なう。不活性溶媒としては、原料粘度の低下、エポキシ化剤の希釈による安定化などの目的で使用する事ができ、過酢酸の場合であれば芳香族化合物、エステル類などを用いることができる。特に好ましい溶媒は、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、酢酸エチル、酢酸メチルである。

【0018】用いるエポキシ化剤の反応性によって使用できる反応温度域は定まる。一般的には、0℃以上、100℃以下である。好ましいエポキシ化剤である過酢酸についていえば20~70℃が好ましい。20℃以下では反応が遅く、70℃では過酢酸の分解が起きる。不飽和結合に対するエポキシ化剤の仕込みモル比は不飽和結合をどれくらい残存させたいかなどの目的に応じて変化させることができる。反応混合物の特別な操作は必要なく、例えば混合物を1~5時間攪拌すればよい。得られたエポキシ化物の単離は適当な方法、例えば貧溶媒で沈殿させる方法、エポキシ化物を熱水中に攪拌の下で投入し溶媒を蒸留除去する方法、直接脱溶媒法などで行うことができる。

【0019】上記の様にして得られるエポキシ樹脂は、脂環式エポキシであり、かつエステル結合を含まないエポキシ樹脂を100~20重量%含有する。

【0020】(分子中に脂環式エポキシ基を有し、かつエステル結合を有する化合物及び/又は、グリシジル基を有するエポキシ化合物(B))分子中に脂環式エポキシ基を有し、かつエステル結合を有する化合物及び/又は、グリシジル基を有するエポキシ化合物(B)としては、分子中に脂環式エポキシ基を1個以上、好ましくは1~2個有する化合物であれば特に制限なく使用することができる。

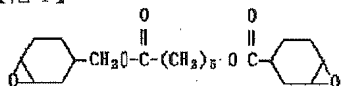
【0021】具体例としては、ジ(3, 4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、(3, 4-エポキシシクロヘキシル)メチルー3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル)メチルー3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、エチレン-1, 2-ジ(3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボン酸)エステル等を挙げることができる。これらの化合物は単独又は2種以上組み合わせて使用することができる。

【0022】以上に述べた分子中に脂環式エポキシ基を

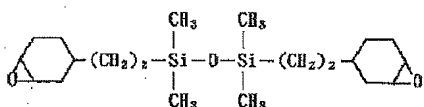
有する化合物の内、特に好適なものとしては、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルアルコール、3, 4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン又は下記式で表される化合物等を挙げることができる。

【0023】

【化4】



もしくは



【0024】本発明には、分子中にオキセタン環を有する化合物を用いることもできる。本発明の塗料組成物において使用されるオキセタン環を有する化合物は、カチオン重合開始剤の存在下に、紫外線照射によって開環重

【0025】

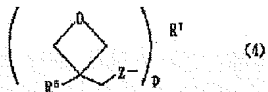
【化5】



【0026】を1分子中に少なくとも1個、好ましくは1~15個、より好ましくは1~4個有する化合物（以下、オキセタン化合物OXEという。）であり、具体的には、例えば、下記式（4）で示される化合物、並びに後記式（10）、（11）及び（12）で示される化合物等が包含される。

【0027】

【化6】



【0028】上記式（4）において、 R^6 は水素原子、フッ素原子、炭素原子数1~6の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキル基（例えば、メチル、エチル、 n -もしくは i -プロピル、 n -、 i -もしくは t -ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル基など）、炭素原子数1~6の直鎖状もしくは分岐鎖状フルオロアルキル基（例えば、モノフルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、2, 2, 2-トリフルオロエチル、パーフルオロエチル、パーフルオロプロピル、パーフルオロブチル、パーフルオロヘキシル基など）、アリル基、アリール基（例えば、フェニル、ナフチル、トリル、キシリル基など）、アラルキル基（例えば、ベンジル、フェネチル基など）、フリル基又はチエニル基を

表わし； R^7 は p の値に対応する価数を有しそして水素原子又は1~4価の有機基を表わし； Z は酸素原子又は硫黄原子を表わし； p は1~4の整数である。

【0029】 R^7 が表わしうる1~4価の有機基としては、O、S、N及びFから選ばれる少なくとも1種の異種原子及び／又はシロキサン結合を含有していてもよい、炭素原子数1~30の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状の1~4価の炭化水素基が挙げられる。

【0030】より具体的に、 R^7 が表わしうる1価の基としては、例えば、炭素原子数1~6の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキル基（例えば、メチル、エチル、 n -もしくは i -プロピル、 n -、 i -もしくは t -ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル基など）、炭素原子数1~6の直鎖状もしくは分岐鎖状アルコキシアルキル基（例えばメトキシエチル、エトキシエチル、ブトキシエチル、エトキシメチル基など）、炭素原子数1~6の直鎖状もしくは分岐鎖状フルオロアルキル基（例えば、モノフルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、2, 2, 2-トリフルオロエチル、パーフルオロエチル、パーフルオロプロピル、パーフルオロブチル、パーフルオロヘキシル基など）、アリル基、アリール基（例えば、フェニル、ナフチル、トリル、キシリル基など）、アラルキル基（例えば、ベンジル、フェネチル基など）、フリル基、チエニル基、エポキシ含有基（例えば、グリシジル、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル基など）等が挙げられる。

【0031】また、 R^7 が表わしうる2価の基としては、例えば、直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキレン基（特に、メチレン、エチレン、1, 2-もしくは1, 3-プロピレン、ブチレン、シクロヘキシレン基などの炭素原子数1~15のアルキレン基）、炭素原子数4~30、好ましくは4~8のポリ（アルキレンオキシ）基（例えば、ポリ（エチレンオキシ）、ポリ（プロピレンオキシ）基など）、フェニレン基、キシリレン基、下記式（5）及び（6）、

【0032】

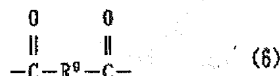
【化7】



【0033】（式中、 R^8 はO、S、 CH_2 、NH、S O、 SO_2 、 $C(CF_3)_2$ 又は $C(CH_3)_2$ を表わす）

【0034】

【化8】

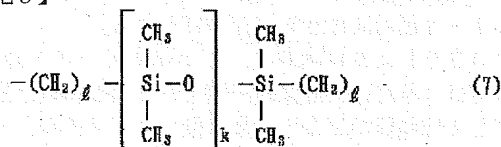


【0035】（式中、 R^9 は炭素原子数1~6のアルキレン基、アリーレン基又は直接結合を表わす）で示される基、アルキレン基とアルキレン基とが（ポリ）シロキ

サン鎖で結合された炭素原子数2～30、好ましくは2～6の基（例えば、該アルキレン基がエチレン又はプロピレン基であり、（ポリ）シロキサン鎖の分子量が130～15,000、特に130～500のもの、好ましくは下記式（7）で示されるもの）等が挙げられる。

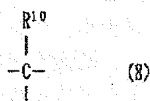
【0036】

【化9】



10

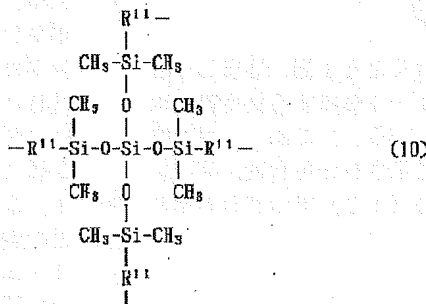
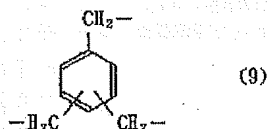
*



【0040】（式中、 R^{10} は炭素原子数1～6のアルキル基、例えばエチル基を表わす）

※【0041】

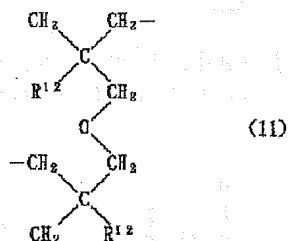
※【化11】



【0042】（式中、4つの R^{11} は同一又は異なり、それぞれ炭素原子数1～6のアルキレン基、例えばエチレン基を表わす）

【0043】

【化12】



【0044】（式中、2個の R^{12} は同一又は異なり、それぞれ水素原子、フッ素原子、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数1～6のフルオロアルキル基、アリ

*【0037】（式中、 k は1～6の整数を表わし、1は2又は3である。）

【0038】さらに、 R^7 が表わしうる3又は4価の基としては、例えば、下記式（8）～（11）で示される基等が挙げられる。

【0039】

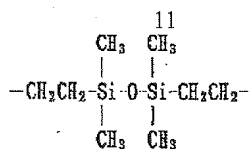
【化10】

ル基、アリール基、フリル基又はチエニル基を表わす）

【0045】 R^7 が表わしうる1～4価の有機基の内、1価又は2価の基が好適であり（すなわち、 p は1又は2が好適であり）、中でも、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシルなどの炭素原子数1～6のアルキル基；アリル基；グリジル基；ビニル基；エトキシエチル、メトキシエチルなどの炭素原子数1～6のアルコキシアルキル基；ベンジル基；メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ヘキシレンなどの炭素原子数1～6のアルキレン基； p -キシリレン基；下記式で示される基が好適である。

【0046】

【化13】



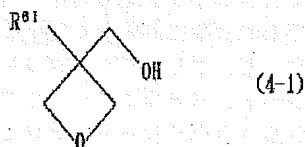
【0047】また、前記式(4)において、 R^6 としては、水素原子；メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシルなどの炭素原子数1～6のアルキル基；アリル基が好適であり、なかでも水素原子、メチル基、エチル基が好適である。

【0048】分子中にオキセタン環を少なくとも1個有する化合物(OXE)の内、(OXE-1)：分子中にオキセタン環及び水酸基をそれぞれ少なくとも1個、好ましくはそれぞれ1個ずつ有する化合物；及び(OXE-2)：分子中にオキセタン環を少なくとも2個又はオキセタン環をエポキシ基とを有する化合物が好適である。

【0049】上記オキセタン化合物(OXE-1)としては、例えば、 p が1であり且つ R^7 が水素原子である場合の前記式(4)の化合物、特に下記式(4-1)で示される化合物を挙げることができる。

【0050】

【化14】



【0051】(式中、 R^{61} は、水素原子、フッ素原子、炭素原子数1～6の直鎖状もしくは分岐鎖状アルキル基、炭素原子数1～6の直鎖状もしくは分岐鎖状フルオロアルキル基又はアリル基を表わす。)

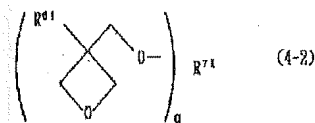
【0052】上記式(4-1)で示される化合物の代表例としては、 R^1 がエチル基である場合の式(4-1)の化合物を挙げることができる。

【0053】また、上記オキセタン化合物(OXE-

2)の内、分子中にオキセタン環を少なくとも2個有する化合物(以下、ポリオキセタン化合物という)としては、 p が2～4の整数である場合の前記式(4)の化合物が挙げられ、中でも、下記式(4-2)で示される化合物が好適である。

【0054】

【化15】



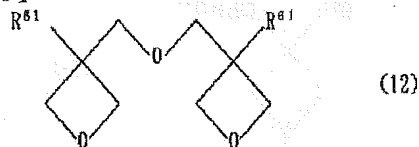
【0055】(式中、 R^{61} は前記と同じ意味を有し、 R^7 は式(4)において R^7 に対して定義した2～4価の有機基を表わし、 q は2～4の整数を表わす。)

【0056】上記式(4-2)で示される化合物の代表例としては、 R^{61} がエチル基であり且つ R^7 が1,4-テトラメチレン基、ドデカメチレン基、 o -、 m -もしくは p -キシリレン基、 R^9 がエチレン基である上記式(6)の基又は上記式(7)の基である場合の式(4-2)の化合物を挙げることができる。

【0057】ポリオキセタン化合物としては、上記式(4-2)で示される化合物のほかに、下記式(12)、(13)及び(14)で示される化合物を挙げることができる。

【0058】

【化16】



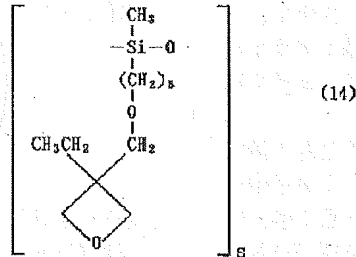
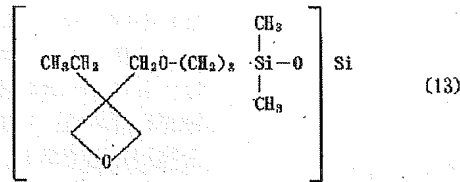
【0059】(式中、2個の R^{61} は同一又は異なり、それぞれ前記と同じ意味を有し、特にエチル基が好適である。)

【0060】

【化17】

13

14

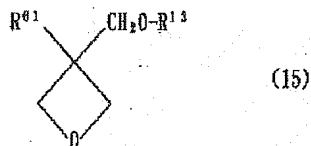


【0061】（式中、sは25～200の整数を表わす。）

【0062】さらに、前記オキセタン化合物（OXE-2）の内、分子中にオキセタン環をエポキシ基とを有する化合物（以下、エポキシ含有オキセタン化合物という。）は、分子中にオキセタン環とエポキシ基とをそれぞれ1個ずつ有する、好ましくは分子量が1000未満の化合物を包含し、具体的には、例えば下記式（15）で示される化合物を挙げることができる。

【0063】

【化18】



【0064】（式中、R¹³はエポキシ基含有基を表わし、R⁶¹は前記と同じ意味を有する。）

【0065】また、エポキシ含有オキセタン化合物の代表例としては、上記式（15）において、R⁶¹がエチル基であり且つR¹³がグリシジル基又は3，4-エポキシシクロヘキシルメチル基である場合の化合物が挙げられる。

【0066】以上に述べたオキセタン化合物（OXE）は、それぞれ単独で使用するができ、又は2種もしくはそれ以上を組合わせて使用することができる。特に、前記の化合物（OXE-1）と化合物（OXE-2）とを組合わせ使用するのが好適である。併用する場合のオキセタン化合物（OXE-1）及び（OXE-2）のそれぞれの使用量は、前記エポキシ化合物（A）とエポキシ化合物（B）の合計量100重量部とに対して、オキセタン化合物（OXE-1）は1～75重量部、好ましくは3～50重量部、そしてオキセタン化合物（OXE-2）は1～75重量部、好ましくは3～50重量部の

範囲内とすることができる。

【0067】（分子中にグリシジル基及び／又は、脂環式エポキシ基を少なくとも1個有する共重合体（C））本発明の塗料組成物において使用される共重合体（C）は、分子中に分子中にグリシジル基を及び／又は、脂環式エポキシ基を少なくとも1個有する共重合体である。

【0068】該共重合体の原料となるエポキシ基含有モノマーとしては、エポキシ基含有を含有する重合性不飽和モノマーであれば特に制限なく使用することができるが、代表例として、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、メチルグリシジルアクリレート、メチルグリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、ビニルグリシジルエーテルなどを挙げることができる。これらの内、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートが好適に使用される。

【0069】該共重合体の原料となる脂環式エポキシ基含有モノマーは、サイクロマー A200、M100（ダイセル化学（株）社製）等が例示される。

【0070】上記エポキシ基含有モノマーと共重合可能な他のモノマーは、得られる共重合体（C）の目的とする性能などに応じ、必要に応じて適宜使用されるモノマーであり、例えば、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、n-，i-又はt-ブチルアクリレート、n-，i-もしくはt-ブチルメタアクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘキシルメタクリレート、オクチルアクリレート、オクチルメタクリレート、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルアクリレート、ステアリルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート等の如きアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数1～24のアルキル又はシクロアルキルエステル；2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレ-

ト、4-ヒドロキシブチルメタクリレートなどのアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数1～8個のヒドロキシアルキルエステル；アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、クロトン酸などの α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミドなどのアクリルアミドもしくはメタクリルアミド又はこれらの誘導体；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル単量体；プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ビニルピバレート、ベオバモノマー（シェル化学社製、分岐脂肪酸のビニルエステル）、サイラプレーンFM0711、同FM0721、同FM0725（以上、いずれもチッソ社製、末端にメタクリロイル基を有するポリジメチルシロキサンマクロモノマー）などのその他のビニル単量体を挙げることができる。

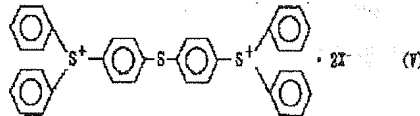
【0071】共重合体（C）は、上記エポキシ基含有モノマー及び必要に応じて他のモノマーからなるモノマー成分を、例えばラジカル重合開始剤の存在下または不存在下に、溶液重合、塊状重合、乳化重合、懸濁重合などのそれ自体既知の重合方法にて重合することにより得ることができる。共重合体（C）は、数平均分子量が1,000～100,000、000、更には2,000～50,000の範囲内にあることが好適である。

【0072】共重合体（C）の重合における各モノマー成分の配合割合は、モノマー成分合計量100重量部に

【0073】エポキシ基含有モノマー：10～95重量部、好ましくは20～80重量部。他のモノマー：0～85重量部、好ましくは10～70重量部。

【0074】共重合体（C）においてエポキシ基の濃度は、0.1～7.0当量/kg、更には0.2～5.0当量/kgの範囲内にあることが好ましい。

【0075】共重合体（C）の重合において、他のモノマーとして、サイラプレーンFM0721（チッソ社 *



【0083】（式中、X⁻は上記と同じ意味を有する）

【0084】

【化22】

*製）などのポリジメチルシロキサンマクロモノマーを使用することにより、得られる塗膜のレベリング性や、レトルト処理後における塗膜の滑性を向上させることができる。

【0076】（カチオン重合開始剤（D））本発明において使用されるカチオン重合開始剤（D）は、紫外線照射によってカチオンを発生して重合を開始させる化合物であり、例えば、下記式（I）～（XV）で示されるヘキサフルオロアンチモネート塩、ペンタフルオロヒドロキシアニチモネート塩、ヘキサフルオロホスフェート塩、ヘキサフルオロアルゼネート塩及びその他のカチオン重合開始剤を挙げることができる。

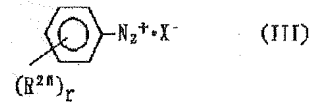
【0077】 $Ar_2I^+ \cdot X^-$ (I)

（式中、Arはアリール基、例えばフェニル基を表わし、X⁻はPF₆⁻、SbF₆⁻又はAsF₆⁻を表わす）、 $Ar_3S^+ \cdot X^-$ (II)

（式中、Ar及びX⁻は上記と同じ意味を有する）、

【0078】

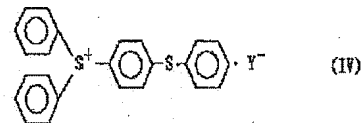
【化19】



【0079】（式中、R²⁰は炭素数1～12のアルキル基又は炭素数1～12のアルコキシ基を表わし、rは0～3の整数を表わし、X⁻は上記と同じ意味を有する）、

【0080】

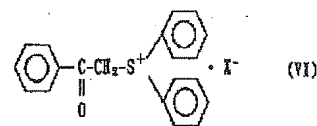
【化20】



【0081】（式中、Y⁻はPF₆⁻、SbF₆⁻、AsF₆⁻又はSbF₆(OH)⁻を表わす）

【0082】

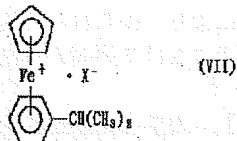
【化21】



【0085】（式中、X⁻は上記と同じ意味を有する）

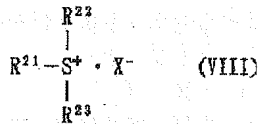
【0086】

【化23】

【0090】式中、X⁻は上記と同じ意味を有する、【0087】(式中、X⁻は上記と同じ意味を有する)

【0088】

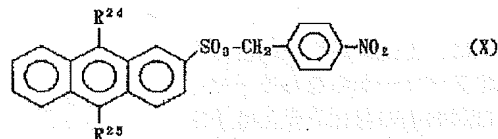
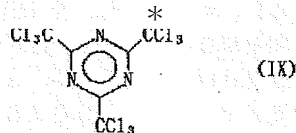
【化24】



*【0089】(式中、R²¹は炭素原子数7～15のアラルキル基又は炭素原子数3～9のアルケニル基を表わし、R²²は炭素原子数1～7の炭化水素基又はヒドロキシフェニル基を表わし、R²³は酸素原子又は硫黄原子を含有していてもよい炭素原子数1～5のアルキル基を表わし、X⁻は上記の意味を有する)、

【0090】

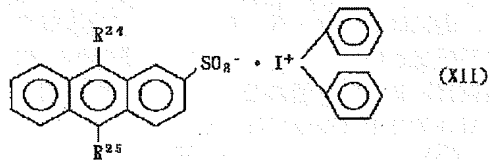
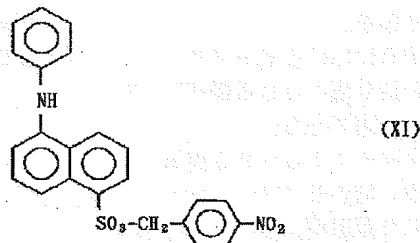
【化25】



【0091】(式中、R²⁴及びR²⁵はそれぞれ独立に炭素数1～12のアルキル基又は炭素数1～12のアルコキシ基を表わす)、

※【0092】

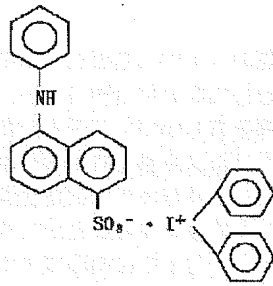
【化26】



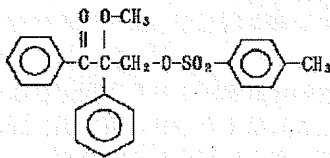
【0093】(式中、R²⁴及びR²⁵は上記と同じ意味を有する)、

【0094】

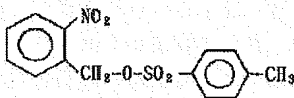
【化27】



(XIII)



(XIV)



(XV)

【0095】カチオン重合開始剤(D)としては市販品を使用することもでき、市販品としては、例えば、UV ACURE1591 (米国UCB社製) CD-1010, CD-1011, CD-1012, (米国サートマー社製)、イルガキュア264 (チバガイギー社製)、CIT-1682 (日本曹達(株)製)などを挙げることができる。

【0096】以上に述べたカチオン重合開始剤の内、毒性、汎用性等の観点から、ヘキサフルオロフォスフェートアニオン(PF₆⁻)を有する化合物が好ましい。

【0097】本発明の塗料組成物には、必須成分である上記(A)、(B)、(C)及び(D)成分以外に、必要に応じて、潤滑性付与剤；増感剤；硬化を著しく阻害しない量の着色顔料、体質顔料などの顔料類、染料；ポリオール樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂、エポキシ化ポリブタジエン樹脂などの改質樹脂；有機樹脂微粒子；溶剤などを配合することができる。

【0098】上記潤滑性付与剤は、得られる塗膜の潤滑性を向上させる目的で配合されるものであり、例えば、ポリオール化合物と脂肪酸とのエステル化物である脂肪酸エステルワックス、シリコン系ワックス、フッ素系ワックス、ポリオレフィンワックス、動物系ワックス、植物系ワックスなどのワックス類を挙げることができる。

【0099】上記脂肪酸エステルワックスの原料となるポリオール化合物としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1, 3-又は1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、グリセリン、ジ又はそれ以上のポリグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどを挙げることができる。これらの

内、1分子中に3個以上の水酸基を有するポリオール化合物が好ましく、中でもポリグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールが好適である。

【0100】上記脂肪酸エステルワックスのもう一方の原料となる脂肪酸としては、飽和又は不飽和の脂肪酸を挙げることができ、炭素原子数6~32の脂肪酸であることが好ましい。好適な脂肪酸の具体例としては、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキシン酸、ベヘン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸などの飽和脂肪酸；カプロレイン酸、ウンデシレン酸、パルミトレイン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エリオステアリン酸、セトレイン酸、エルカ酸、リカン酸、リシノール酸、アラキドン酸などの不飽和脂肪酸を挙げることができる。

【0101】脂肪酸エステルワックスとしては、上記ポリオール化合物の水酸基の数の少なくとも1/3が脂肪酸でエステル化されたものが好ましい。

【0102】シリコン系ワックスとしては、例えば、BYK-300、BYK-320、BYK-330 [以上、BYK Chemie (ビッケミー) 社製]、シルウェットL-77、シルウェットL-720、シルウェットL-7602 [以上、日本ユニカー(株)製]、ペインタッド29、ペインタッド32、ペインタッドM [以上、ダウコーニング社製]、信越シリコンKF-96 [信越化学社製]等が挙げられ、また、フッ素系ワックスとしては、例えば、シャムロックワックスSST-1MG、シャムロックワックスSST-3、シャムロックワックスフルオロスリップ231 [以上、シャムロックケミカルズ社製]、POLYFLUO (ポリフルオ) 120、同150、同400 [マイクロパウダース社]等が挙げられる。

【0103】ポリオレフィンワックスとしては、例えば、シャムロックワックスS-394、シャムロックワックスS-395 [以上、シャムロックケミカルズ社製]、ヘキストワックスPE-520、ヘキストワックスPE-521 [以上、ヘキスト社製]、三井ハイワックス [三井化学工業社製]等が挙げられ、さらに、動物系ワックスとしては、例えば、ラノリン、蜜ろう等が挙げられ、植物系ワックスとしては、例えば、カルナウバワックス、蜜ろう等が挙げられる。

【0104】以上に述べた如き潤滑性付与剤は単独又は2種もしくはそれ以上を組合わせて使用することができる。潤滑性付与剤の配合量は、(A)分子中に脂環式エポキシ基を有しかつエステル結合を持たない化合物及び(B)分子中に脂環式エポキシ基を有しかつエステル結合を有する化合物又は、グリシジル基を有するエポキシ化合物との合計量100重量部に対して、通常10重量部以下、好ましくは0.1~5重量部、さらに好ましくは0.5~3重量部の範囲内とすることができる。

【0105】上記潤滑性付与剤の内、シリコン系ワックスは、塗装硬化後レトルト処理前における潤滑付与性に優れており、また、脂肪酸エステルワックスは、塗装硬化しレトルト処理後における潤滑付与性に優れている。従って、シリコン系ワックス及び脂肪酸エステルワックスから選ばれる少なくとも1種を配合することが好ましい。なかでもエポキシ化合物(A)とオキセタン化合物(B)との合計量100重量部に対して、シリコン系ワックス0.01~5重量部と脂肪酸エステルワックス0.1~5重量部とを併用すると、レトルト処理前後に 10

における潤滑付与性に優れた塗膜とすることができる。【0106】前記増感剤は、紫外線による硬化性をさらに向上させる目的で配合されるものであり、例えば、ピレン、パリレン、アクリジンオレンジ、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、ベンゾフラビンなどを挙げる ことができる。この増感剤の配合量は、エポキシ化合物(A)とエポキシ化合物(B)との合計量100重量部に対して通常10重量部以下、好ましくは3重量部以下の範囲内で使用される。

【0107】また、改質樹脂を配合する場合には、該改質樹脂は、分子中に脂環式エポキシ基を有しかつエステル結合を持たない化合物(A)、及び分子中に脂環式エポキシ基を有しかつエステル結合を有する化合物及び／又は、グリシジル基を有するエポキシ化合物(B)の合計量100重量部に対して通常0.1~50重量部、特に5~20重量部の範囲内で使用することが好ましい。改質樹脂としては、中でも、エポキシ化ポリブタジエン樹脂が塗膜の加工性、密着性等の改良に特に効果的である。

【0108】前記有機樹脂微粒子としては、粒子径が50~500nmの範囲内の有機樹脂微粒子が好ましく、例えば内部が3次元架橋したアクリル樹脂微粒子などを挙げる ことができる。有機樹脂微粒子としては、有機重合体を粉砕して微粒子化したもの；乳化剤の存在下に水中でエマルジョン重合して得られる重合体微粒子を乾燥、粉砕したもの；高分子安定剤の存在下に有機溶剤中でディスパーション重合して得られる重合体微粒子を乾燥、粉砕したものなどを挙げる ことができる。本発明の塗料組成物に有機樹脂微粒子を配合することによって塗膜の密着性及び加工性を改良することができる。有機樹脂微粒子を配合する場合には、該有機樹脂微粒子の配合量は、エポキシ化合物(A)とエポキシ化合物(B)の合計量100重量部に対して通常0.1~50重量部、特に1~10重量部の範囲内であることが好ましい。

【0109】(塗料組成物)本発明の塗料組成物は、以上に述べた各成分を混合し、均一な塗料組成物となるように攪拌することにより調製することができる。例えば、各成分を混合し、必要に応じて加温(例えば50℃程度)し、ディソルバーなどの攪拌機にて均一になるまで、例えば10分間程度攪拌することにより調製するこ 50

とができる。

【0110】その際の分子中に脂環式エポキシ基を有しかつエステル結合を持たない化合物(A)、及び分子中に脂環式エポキシ基を有しかつエステル結合を有する化合物及び／又は、グリシジル基を有するエポキシ化合物(B)、共重合体(C)及びカチオン重合開始剤(D)の使用割合は下記のとおりとすることができる。

【0111】すなわち、分子中に脂環式エポキシ基を有しかつエステル結合を持たない化合物(A)、及び分子中に脂環式エポキシ基を有しかつエステル結合を有する化合物及び／又は、グリシジル基を有するエポキシ化合物(B)は、両者の合計量が100重量部となる割合において、化合物(A)は10~90重量部、好ましくは20~70重量部、さらに好ましくは30~60重量部、そして化合物(B)は10~90重量部、好ましくは30~80重量部、さらに好ましくは40~70重量部の範囲内で使用することができる。両者の合計量100重量部中において、エポキシ化合物(A)の量が10重量部未満となると、得られる塗膜の硬度、密着性が劣り、一方、エポキシ化合物(A)の量が90重量部を超えると、低照射量の紫外線照射による塗膜の硬化性、耐レトルト性が劣る。

【0112】共重合体(C)の使用量は、分子中に脂環式エポキシ基を有しかつエステル結合を持たない化合物(A)、及び分子中に脂環式エポキシ基を有しかつエステル結合を有する化合物及び／又は、グリシジル基を有するエポキシ化合物(B)の合計量100重量部に対して、通常1~50重量部、好ましくは3~30重量部、さらに好ましくは5~20重量部の範囲内とすることができる。共重合体(C)の量が1重量部未満では、低照射量での紫外線照射の際の後加熱後の塗膜の湯中硬度、塗膜の付着性、塗膜硬度などが低下し、一方、共重合体(C)の量が50重量部を超えると、特に低照射量での紫外線照射による硬化性が劣り、塗膜の硬度、耐レトルト性が低下する。

【0113】また、カチオン重合開始剤(D)の使用量は、分子中に脂環式エポキシ基を有しかつエステル結合を持たない化合物(A)、及び分子中に脂環式エポキシ基を有しかつエステル結合を有する化合物及び／又は、グリシジル基を有するエポキシ化合物(B)の合計量100重量部に対して、通常0.01~20重量部、好ましくは0.1~10重量部、さらに好ましくは1~5重量部の範囲内とすることができる。

【0114】本発明の紫外線硬化型缶用塗料組成物は、紫外線硬化性を有しており、ブリキ、アルミニウム、ティンフリースチール、鉄、亜鉛、銅、亜鉛メッキ鋼板、亜鉛と他の金属との合金メッキ鋼板などの金属缶に成型加工される金属板(この金属板には燐酸亜鉛処理やクロメート処理などの化成処理が施されている)；これらの金属板に、ポリエチレンテレフタレートなどのポ

リエステル樹脂、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリ塩化ビニルなどの樹脂フィルムが積層されてなる樹脂フィルム積層金属板；又はこれらの金属板を成型した金属缶に塗装し、紫外線を照射することによって硬化塗膜を形成することができる。塗装膜厚は、用途によって適宜選択することができるが、通常、乾燥塗膜厚として約2～20 μm 、好ましくは約2～8 μm の範囲内とすることができる。

【0115】本発明の紫外線硬化型缶用塗料組成物は、例えば、ロールコート塗装、スプレー塗装、ハケ塗り、バーコート塗装、ローラー塗り、シルクスクリーン印刷などの塗装法によって塗装することができる。塗膜が溶剤を含有する場合には、塗装後、加熱などにより溶剤を除去した後、塗膜は紫外線照射によって硬化されるが、照射条件は塗装された塗料組成物の種類や膜厚等に応じて適宜変えることができる。照射する紫外線の波長としては、通常、200～600 nmの範囲内が適当であり、カチオン重合開始剤の種類等に応じて、感度の高い波長を有する照射源を適宜選択して使用することができる。

【0116】紫外線の照射源としては、例えば、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、キセノンランプ、カーボンアーク、メタルハイドランプ、太陽光などを挙げることができる。塗膜への照射条件は、通常、線量が10～1,000 mJ/cm^2 、特に50～500 mJ/cm^2 となる範囲内が適している。

【0117】また、紫外線照射後、必要に応じて塗膜を加熱してもよい。加熱によって塗膜中の未反応物の低減および紫外線照射による塗膜の硬化性や成型加工によって発生した塗膜の歪みの緩和を行なうことができる。この加熱によって塗膜の硬度や密着性の向上を行なうことができる場合がある。上記加熱は、通常、150～250℃の雰囲気温度で1～30分間の条件で行なうことができる。

【0118】本発明の紫外線硬化型缶用塗料組成物は、分子中に脂環式エポキシ基を有しかつエステル結合を持たない化合物(A)、及び分子中に脂環式エポキシ基を有しかつエステル結合を有する化合物及び／又は、グリシジル基を有するエポキシ化合物(B)と共重合体(C)とを被膜形成性樹脂成分として含有しており、カチオン重合開始剤(D)の存在下で、窒素封入などの設備を必要とすることなく、低照射量の紫外線照射によっても効率よくカチオン重合により硬化させることができ、薄膜においても缶用塗料として必要とされる加工性、密着性、硬度、耐スリキズ性などの塗膜性能に優れており、さらに、塗膜外観、耐レトルト性にも優れた塗膜を形成することができる。従って、本発明の塗料組成物は、缶外面用の塗料として特に好適である。

【0119】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、「部」及び「%」は、いずれも重量基準によるものである。

【0120】(過酢酸溶液の製造)

参考製造例1

空気吹き込み口、ガス分散多孔板、冷却ジャケットを備えた300mlステンレス製反応器に酢酸コバルトを含む10%アセトアルデヒド-酢酸エチル溶液を11.4 kg/hで仕込ながら圧縮空気を吹き込み、45℃で反応を行った。反応液は、過酢酸10.1%、アセトアルデヒドモノパーアセテート2.2%、酢酸2.0%を含んでいた。この溶液をポリリン酸ナトリウムとともに蒸留塔に仕込み濃縮を行い過酢酸溶液を得た。この過酢酸溶液は、過酢酸濃度29.1%、水分は、0.47%であった。

【0121】(エポキシ化合物(A)の製造)

参考製造例2

攪拌器、冷却管、温度計、窒素導入管を備えた1リットルのジャケット付きフラスコに水36g、硫酸水素ナトリウム12.0g、イソプロピリデン-4,4'-ジシクロヘキサノール(アルドリッチ製)500g、溶媒としてソルベッソ150(エクソン化学製)500gを加えて100℃で脱水反応させた。水の留出が無くなった時点で反応終了とした。反応液をガスクロマトグラフィーで分析を行ったところ、96%の収率で、2-ビス(3',4'-シクロヘキセニル)プロパンが生成していた。得られた反応液を、分液漏斗を用いて500mlのイオン交換水で洗浄した後、有機層を減圧蒸留し無色透明液状の2-ビス(3',4'-シクロヘキセニル)プロパン387.0gを得、その純度は96.1%であった。この2-ビス(3',4'-シクロヘキセニル)プロパン100g、酢酸エチル300gを前記と同様の1リットルのジャケット付きフラスコに仕込み、窒素を気相部に吹き込みながら、反応系内の温度を30℃になるように約2時間かけて、参考製造例1で得られた実質的に無水の過酢酸の酢酸エチル溶液307.2g(過酢酸濃度：29.1%、水分含量0.47%)を滴下した。過酢酸滴下終了後、30℃で3Hr熟成し反応を終了した。さらに30℃で反応終了液を水洗し、70℃/20mmHgで脱低沸を行い、エポキシ化合物(A1)を99.4gを得た。エポキシ化合物(A1)中の2-ビス(3',4'-エポキシシクロヘキシル)プロパンの純度は93.4%であった。得られた製品の性状は、オキシラン酸素濃度11.3%、粘度3,550 cP(25℃)であり、¹H NMRから δ 4.5～5 ppm付近の内部二重結合に由来するピークが消失し、 δ 2.9～3.1 ppm付近にエポキシ基に由来するプロトンのピークの生成が確認された。

【0122】参考製造例3

攪拌器、冷却管、温度計、窒素導入管を備えた1リットルジャケット付きフラスコに4, 4'-ジシクロヘキサノールメタン300g、トルエン600g、パラトルエンスルホン酸3gを加えて110℃で脱水反応させた。水の留出が無くなった時点で反応終了とした。反応液をガスクロマトグラフィーで分析を行ったところ、96%の収率でジ(3, 4-シクロヘキセニル)メタンが生成していた。得られた反応液を、分液漏斗を用いて500mlのイオン交換水で洗浄した後、有機層を減圧蒸留し無色透明液状のジ(3, 4-シクロヘキセニル)メタンを269g得た。このジ(3, 4-シクロヘキセニル)メタン100gと酢酸エチル200gを参考製造例2と同様の1リットルのジャケット付きフラスコに仕込み、窒素を気相部に吹き込みながら、反応系内の温度が25℃になるように約3時間かけて、参考製造例1で得られた実質的に無水の過酢酸の酢酸エチル溶液276.2g

(過酢酸濃度: 29.1%)を滴下した。過酢酸滴下終了後、30℃で4hr熟成し反応を終了した。さらに30℃で反応終了液を水洗し、70℃/30mmHgで脱低沸を行い、エポキシ化合物(A2)106.4gを得た。エポキシ化合物(A2)中のジ(3, 4-エポキシシクロヘキシル)メタンの純度は91.8%であった。得られた製品の性状は、オキシラン酸素濃度13.8%、粘度2,590cP(25℃)であり、¹HNMRからδ4.5~5付近の二重結合に由来するピークが消失し、δ2.9~3.3付近にエポキシ基に由来するプロトンのピークの生成が確認された。

【0123】参考製造例4

水添ビスフェノールスルホン(即ち、4, 4'-ジシクロヘキサノールスルホン)400gと溶媒としてソルベッソ150(エクソン化学製)500gを使用した他は参考製造例2と同様に行い、ジ(3, 4-シクロヘキセニル)スルホン330gを得、その純度は92.2%であった。この反応物100gと酢酸エチル300gを前記と同様の1リットルのジャケット付きフラスコ*

表1 製造例

製造例	1	2	3
GMA ¹⁾	100	200	
CYMA-200 ²⁾			150
n-BMA ³⁾	150	100	200
MMA	200	250	150
BA	200	150	100
HEMA	50		
AIBN ⁴⁾	50	50	50
数平均分子量	5000	3000	4500
オキシラン酸素濃度	1.4	2.7	1.8

*に仕込み、気相部に窒素を吹き込みながら、反応系内の温度を40℃になるように約2時間かけて過酢酸の酢酸エチル溶液242.7g(過酢酸濃度: 29.1%)を滴下した。過酢酸滴下終了後、40℃で4hr熟成し反応を終了した。さらに30℃で粗液を水洗し、70℃/30mmHgで脱低沸を行い、エポキシ化合物(A3)97.0gを得た。エポキシ化合物(A3)中のジ(3, 4-エポキシシクロヘキシル)スルホンの純度は90.3%であった。得られた製品の性状は、オキシラン酸素濃度10.8%、粘度6,700cP(25℃)であり、¹HNMRからδ4.5~5付近の二重結合に由来するピークが消失し、δ2.9~3.3付近にエポキシ基に由来するプロトンのピークの生成が確認された。

【0124】(分子中にエポキシ基を少なくとも1個有する共重合体(C)の製造)

製造例1

攪拌機及び冷却器を備えたフラスコに、トルエン500部を仕込み、攪拌しながら95℃まで加温した。ついで同温度に保持しながら、この中に、グリシジルメタクリレート150部、n-ブチルメタクリレート250部及び2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル50部を予め混合溶解した混合物を4時間かけて滴下し、重合を行った後、減圧蒸留によりトルエンを除去して共重合体

(C)を得た。得られた共重合体(C)は数平均分子量約2500、及びオキシラン酸素濃度1.4%を有していた。

【0125】製造例2~3

製造例1において、滴下する混合物の組成を下記表1に示すとおりとする以外は、製造例1と同様に行い各種共重合体を得た。得られた共重合体の数平均分子量、オキシラン酸素濃度及びグリシジル基濃度を下記表1に示す。表1における各成分の量は、重量部による表示である。

【0126】

【表1】

【0127】1) GMA: グリシジルメタクリレート 50 2) CYMA-200: エポキシシクロヘキシルメチル

アクリレート、商品名サイクロマーA-200（ダイセル化学（株）社製）

3) n-BMA：n-ブチルメタクリレート

4) AIBN：2，2'-アゾビスイソブチロニトリル

5) HEMA：2-ヒドロキシエチルメタクリレート

【0128】実施例1～7及び比較例1～2

3，4-エポキシシクロヘキシルメチル-3，4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート（表2中、CEL-2021Pと表示する）、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン（表2中、OXEと表示する）、前記式（12）においてR⁰¹のいずれもがエチル基である＊

表2

	実 施 例							比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	1	2
E-DOA ¹⁾	60	75		20	45				
E-DOA-f ²⁾			30			80	15		
CEL-2021P ³⁾	40	15	40	70			40	30	45
CEL-3000 ⁴⁾		10		15	10	15		15	5
OXE ⁵⁾			15		10		30	10	10
製造例1	30	20			50		40		
製造例2			25			20		40	
製造例3				40					40
脂肪酸エチルエステル	1	1	1	1	1	1	1	1	1
UVACURE-1591 ⁶⁾	7	6	7	8	6	8.5	6	6	7

【0131】

【0130】1) E-DOA：参考製造例2の化合物

2) E-DOA-f：参考製造例3の化合物

3) CEL-2021P：3，4-エポキシシクロヘキシルメチル-3，4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート（ダイセル化学（株）社製）

4) CEL-3000：1，2，8，9-ジエポキシリボネン（ダイセル化学（株）社製）

5) OXE：3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン（宇部興産社製）

6) UVACURE-1591：スルホニウム塩系のカチオン触媒（ダイセル・ユーシービー株式会社製）

【0131】試験塗板の作成

上記実施例及び比較例で得た各塗料組成物を、厚さ0.20mmのティンフリースチール板（TFS）、及び厚さ0.20mmのティンフリースチール板に厚さ12μmのホモPET（ポリエチレンテレフタレート）シートを熱圧着したPET鋼板に、それぞれ乾燥膜厚が5μmとなるように塗装し、紫外線照射を高圧水銀灯（160W/cm）を用い、塗装板との距離15cmから、エネルギー線量が80mJ/cm²となるように行ない塗膜を硬化させて試験塗板とした。得られた各試験塗板について、下記の試験方法に基づいて試験を行なった。な

＊化合物（表2中、E-DOAと表示する）、各製造例で得た共重合体、UVACURE1591（米国、UCB社製、PF⁶を有する光カチオン重合開始剤）、重合度10のポリグリセリンであるデカグリセリンエーテル（1分子中に水酸基を12個有する）1モルとラウリン酸10モルとを反応させてなる脂肪酸エステルワックス1部及びペイントッドM（ダウコーニング社製、シリコンワックス）0.2部を配合し、50℃に保持して20分間攪拌して紫外線硬化型缶用塗料組成物を得た。

【0129】

【表2】

お、試験はすべて20℃において行なった。

【0132】試験方法

鉛筆硬度：試験塗板の塗膜に、JIS K-5400 8.4.2（1990）に規定する鉛筆引っかき試験で行った。評価はやぶれ法で行った。

【0133】耐衝撃性（デュポン式）：JIS K-5400 8.3.2（1990）に準じデュポン衝撃試験機を用い試験塗板に塗膜面の反対側から、撃芯の直径3/8インチ、落錘荷重500g、落錘高さ30cmの条件で衝撃加工を行い、加工部をマイクロスコープで観察し、以下の基準によって評価した。

◎：クラックも塗膜の剥がれも全く見られない。

○：わずかにクラックが見られるが塗膜の剥がれは見られない。

△：かなりのクラックが見られるが塗膜の剥がれは見られない。

×：塗膜の剥がれが見られる。

【0134】密着性：JIS K-5400 8.5.2（1990）基盤目テープ法に準じて、試験塗板の塗板面に1.5mm×1.5mmのマスキングを100個作成し、その表面に粘着セロハンテープを貼着し、急激に剥がした後のマスキングの状態を以下の基準によって評価し

た。

◎：剥離は全く認められない。

○：マス目のフチがわずかにとれる。

△：マス目のフチ以外にもわずかに剥離が認められる。

×：著しい剥離が認められる。

【0135】湯中硬度：試験塗板を200℃で1時間加熱した後、80℃の温水中に10分間浸漬し、80℃の温水中にて鉛筆硬度を測定した。評価はJIS K-5400 8.4.2 (1990)におけるやぶれ法にて行った。

【0136】また、前記実施例及び比較例で得た各塗料組成物について、下記方法に従ってレベリング性の試験を行った。

【0137】レベリング性：各塗料組成物を、ロールコート法（ナチュラル塗装）により乾燥膜厚が5μmとな*

＊るようにPET鋼板上に塗装し、塗装から紫外線照射までが0.5秒となる条件で紫外線照射を行って硬化させたときの塗面外観を目視にて評価した。評価は下記基準に従って行った。

◎：塗面にロール目が見られず平滑性に優れている。

○：塗面にロール目がわずかに見られるが、平滑性良好である。

△：塗面にロール目がかかなり見られ、平滑性がかなり劣る。

×：塗面にロール目が顕著に見られ、平滑性が著しく劣る。

【0138】試験結果

上記試験の結果を下記表3に示す。

【0139】

【表3】

表3 素材TFSの場合

	実 施 例							比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	1	2
鉛筆硬度	2H	2H	2H	2H	2H	H	2H	HB	H
耐衝撃性	◎	◎	○	◎	○	◎	○	△	△
密着性	◎	○	◎	○	○	○	◎	○	○
湯中硬度	H	H	H	H	HB	HB	H	F	H

【0140】

※ ※【表4】

表4 素材PET鋼板の場合

	実 施 例							比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	1	2
鉛筆硬度	2H	2H	H	2H	2H	H	2H	HB	H
耐衝撃性	◎	○	◎	○	◎	◎	◎	○	○
密着性	○	◎	○	○	◎	○	◎	△	△
湯中硬度	HB	H	HB	H	H	H	H	F	H
レベリング性	○	○	○	○	◎	○	◎	○	△

【0141】

【発明の効果】本発明の紫外線硬化型缶用塗料組成物は、低照射量での紫外線照射によって硬化させることが★

★でき、その硬化物は、加工性、密着性、硬度、耐スリキズ性などの塗膜性能に優れ、特に塗膜外観、耐レトルト性に優れている。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J038 BA212 CB002 CC022 CF022
CG032 CG072 CG142 CG162
CG172 CH032 CH042 CH172
CJ132 DB261 DL032 GA02
GA07 GA12 GA13 JA20 JA55
KA03 MA02 NA01 NA11 NA12
NA14 PA17 PB04 PC02